

UNIVERSITÀ DI PISA

Scuola di Specializzazione in Beni Archeologici

Dipartimento di Scienze Archeologiche

Tesi di Specializzazione



Applicazione delle tecniche LIBS e XRF su reperti metallici: alcuni casi studio

Relatore interno:
Prof. **Claudio Arias**

Candidato:
Dott.^{ssa} **Adele Foresta**

Relatori esterni:
Dott. **Stefano Legnaioli**

Dott. **Vincenzo Palleschi**

Anno Accademico 2010/2011

Indice

Premessa	1
Introduzione	2
1. Le metodologie scientifiche applicate ai beni culturali	5
1.1 L'archeometria	6
2. Tecniche di spettroscopia	9
2.1 Le tecniche spettroscopiche: principi	9
2.2 Spettroscopia LIBS	10
2.2.1 MODÌ	11
2.3 Spettroscopia XRF	13
2.3.1 Lo strumento portatile per XRF	16
3. Casi studio	17
3.1 Dodici bronzetti esposti nel Museo Archeologico Nazionale di Crotone	17
3.1.1 Breve storia degli studi	17
3.1.2 Provenienza dei bronzetti	18
3.1.3 Schede	19
3.1.4 Analisi stilistico-tipologica	32
3.1.5 Analisi LIBS	34
3.1.6 Risultati ottenuti	38

3.2 Il Cratere di Trebenište	42
3.2.1 Storia delle ricerche e contesto di rinvenimento	42
3.2.2 Progetto di restauro	46
3.2.3 Analisi XRF	47
3.2.4 Analisi LIBS	50
3.2.5 Risultati ottenuti	52
3.3 Denarii repubblicani	54
3.3.1 Prima del denario	54
3.3.2 I denarii	55
3.3.3 Scheda	57
3.3.4 Considerazioni preliminari alle analisi	74
3.3.5 Analisi LIBS e XRF	75
3.3.6 Risultati ottenuti	76
3.3.7 I denarii “legionari” di Marco Antonio	78
3.3.8 I denarii “serrati”	80
 4. Conclusioni	 84
 Indice delle illustrazioni	 89
 Bibliografia e Sitografia	 91

Premessa

Il mio avvicinamento all'archeometria è iniziato con la frequenza ad un Master nel corso del quale ho ascoltato lezioni tenute da professori di formazione scientifica ai quali ho chiesto delucidazioni su quanto appreso da autodidatta e ho rivolto domande su argomenti che mi hanno da sempre incuriosito ovvero tutto ciò che riguardava le tecniche diagnostiche nel settore dei beni culturali.

Ho imparato a comprendere l'importanza delle tecnologie scientifiche da applicare in fase di diagnostica e di restauro, conoscenze che ho potuto poi spendere nel mio successivo percorso di studio, la Scuola di Specializzazione in Beni Archeologici, durante la cui frequenza ho preso ulteriore confidenza con le tecniche e gli strumenti di un laboratorio presso il CNR di Pisa. Oltre a eseguire nuove misure di spettroscopia atomica di plasma su reperti metallici ho potuto apprendere, infatti, un altro metodo di indagine: alla tecnica LIBS ho affiancato un diverso tipo di misura spettroscopica, la tecnica XRF, nuova "acquisizione" del laboratorio dell'Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici (ICCOM) dell'Area della Ricerca.

Un ringraziamento particolare va alle persone che mi sono state accanto in questi mesi.

Un grazie al Prof. Claudio Arias; al Dott. Vincenzo Palleschi che mi ha nuovamente aperto le porte del suo laboratorio e a Stefano, ormai mio *tutor* ad oltranza.

Un ringraziamento va anche alla mia famiglia che mi ha, per l'ennesima volta, sostenuto in questa scelta utile per la mia formazione professionale.

Infine un grazie ad una persona speciale che mi ha aiutato materialmente ad affrontare la preparazione di alcuni esami; mi ha calmato nei momenti di sconforto e mi è venuto in soccorso nel reperimento di tutto ciò che potesse essermi utile per la stesura degli elaborati e soprattutto ha più volte risolto i "problemi informatici"; alle mie amiche, sempre presenti, Lidia e Marianonietta e alla mia amica/sorella Oriana che fa ormai parte della mia vita come una sorella; a me stessa, sorpresa ancora della mia resistenza, per essere riuscita ad andare avanti per completare questo percorso.

Introduzione

“Quando si parla di beni culturali è scontato legarli a coloro che sono definiti *Umanisti* ma negli ultimi tempi le cose sono cambiate e per potere lavorare in questo settore è necessario avere anche una conoscenza tecnico-scientifica del bene”¹.

Mai affermazione fu così veritiera, per fortuna bisogna riconoscere che il modo di pensare sta cambiando abbastanza velocemente negli ultimi anni.

Si può affermare, infatti, che ormai lo studio moderno del nostro patrimonio culturale richiede che siano unite le competenze sia umanistiche (archeologiche e storiche) sia tecnico-scientifiche (chimiche, fisiche, geologiche) al fine di chiarire il quadro storico-economico entro cui i “beni culturali” si sono venuti formando, di studiare lo stato di degrado ed eventualmente di proporre metodi per il restauro, il recupero e la conservazione degli stessi.

Le opere infatti sono sì il risultato della creatività, dell'estro di un artista e di conseguenza della realtà storico-sociale durante la quale sono state prodotte ma non bisogna dimenticare anche che, essendo formate di materia, sono soggette, con il trascorrere del tempo, a dei cambiamenti che seguono precise leggi scientifiche; conoscere tali materiali risulta utile per caratterizzare al meglio l'oggetto preso in esame.

Ciò è reso possibile grazie all'utilizzo di metodologie scientifiche; a causa della complessità delle opere stesse, però, non è possibile individuare un'unica tecnica diagnostica da utilizzare. In particolare il presente elaborato descrive l'applicazione della tecnica LIBS e XRF in archeometria.

¹ SERACINI 2007.

Esso nasce dall'esperienza diretta di tirocinio formativo previsto a completamento della Scuola di Specializzazione in Beni Archeologici frequentata presso il Dipartimento di Scienze Archeologiche dell'Università di Pisa.

Le ore di laboratorio previste si sono svolte presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) nell'Area della Ricerca di Pisa, inaugurata nel dicembre 2000, ospitante tredici Istituti, Sezioni e/o Unità distaccate che coprono diversi settori scientifici²: uno di questi è l'Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici³ (ex IPCF; ex IFAM) la cui attività è rivolta allo sviluppo e all'applicazione di nuove metodologie spettroscopiche per l'analisi di materiali, la protezione ambientale e per lo studio e la conservazione dei beni culturali.

Fanno parte del Laboratorio ricercatori che portano avanti progetti nazionali e internazionali e contratti di ricerca con imprese italiane, europee e nord-americane.

La struttura svolge non solo attività di ricerca ma anche di formazione accogliendo giovani ricercatori in fase di specializzazione e studenti in tesi di laurea e promuovendo attività di formazione come stage, seminari e congressi.

Le metodologie e la strumentazione delle quali il laboratorio si avvale sono varie:

- tra le tecniche laser, la LIBS tramite lo spettrometro mobile MODI e la tecnica Raman di cui però il relativo apparecchio non è ancora trasportabile
- tra le tecniche a Raggi X, l'XRF effettuata con uno strumento trasferibile sul campo e la Radiografia digitale
- sistema di imaging multi-spettrale (Imaginat)
- colorimetria

Solo per ricordare alcune applicazioni si possono citare:

- analisi LIBS di materiali industriali
- studio LIBS dei Bronzi di Porticello (RC)
- Imaging multispettrale su una pala del Ghirlandaio
- analisi LIBS di capelli per screening ipertensione

Il presente elaborato è incentrato sullo studio con la tecnica LIBS e XRF di vari reperti metallici di interesse archeologico quali dodici statuine in bronzo, già prese in esame da un

² AREA DELLA RICERCA DI PISA.

³ ICCOM.

punto di vista stilistico-tipologico nella mia precedente Tesi di Laurea; il “Magnifico” Cratere di Tebenishte e circa 100 denarii romani di età repubblicana

Lo stage si è svolto in varie fasi: dopo un’attenta ricerca bibliografica sulla diffusione delle metodologie scientifiche nel campo dei beni culturali è iniziata l’attività pratica in laboratorio dove, con la supervisione di un tutor, ho potuto continuare a utilizzare le metodologie testate e impiegate nel laboratorio (anche se la conoscenza raggiunta nell’analisi Raman, nella colorimetria e nell’Imaging multispettrale non è stata possibile spenderla per il presente lavoro, a causa della natura del materiale preso in esame); in seguito è stato ripreso in esame il materiale già studiato per la realizzazione di un precedente lavoro (tesina per il Master in “Materiali e Tecniche Diagnostiche nel Settore dei Beni Culturali”); infine si è deciso di unire alla tecnica LIBS anche quella XRF per poter ottenere risultati più precisi su misure concernenti altri reperti archeologici metallici.

Nel primo capitolo è tracciato un rapido excursus riguardo la disciplina denominata “Archeometria” e le metodologie scientifiche utilizzate ormai da alcuni anni per indagini sui beni culturali.

Il secondo accenna al principio delle tecniche spettroscopiche per poi soffermarsi sulle tecniche utilizzate, la LIBS e l’XRF, e sugli strumenti grazie ai quali è stato possibile effettuare analisi *in situ*, MODi e lo strumento portatile per XRF.

Il terzo capitolo prende in esame i tre casi studio per i quali si è deciso di adottare queste tecniche di analisi.

Nel quarto, si cercherà di fare il punto sui risultati ottenuti e sull’efficacia dei metodi usati.

Capítulo 1

Le metodologie scientifiche applicate ai beni culturali

Appare sempre più indispensabile che i laureati con diversa provenienza formativa debbano acquisire specifiche competenze per avviare e definire progetti diagnostici e conservativi per una corretta gestione del patrimonio culturale. L'intento è poter ottenere competenze non solo nell'ambito della conoscenza materica dell'oggetto archeologico e storico-artistico, ma anche delle tecniche idonee alla caratterizzazione di tale oggetto e del suo stato di deterioramento in rapporto alle condizioni ambientali e ai fenomeni di "inquinamento" di origine antropica per poter eseguire le «diagnosi» e suggerire idonei «interventi di recupero e restauro»⁴.

Per molti anni con il termine "restauro" si è inteso il mantenimento del bene, obiettivo che è stato raggiunto seguendo criteri diversi anche se, primo fra tutti a prevalere, fu la totale reintegrazione dell'opera. Ma le continue trasformazioni della cultura del restauro nel corso della storia hanno fatto sì che si venisse a formare la Scienza del Restauro⁵ ovvero il prodotto delle scienze matematiche e fisiche e di quelle storico-umanistiche⁶.

Infatti, ormai da qualche decennio le analisi di tipo scientifico si sono dimostrate sempre più supporto necessario a quelle storiche e storiografiche, soprattutto per il loro carattere non

⁴ CASTELLANO- MARTINI- SIBILIA 2002; AA. VV. 2003, p. 36.

⁵ La Scienza del Restauro divenne materia di insegnamento in Italia nel 1937 con la fondazione dell'Istituto Centrale del Restauro. SCIUTI-GABRIELLI 1995, p. 8.

⁶ Ibidem, pp. 8- 9.

distruttivo, rendendo quindi imprescindibile lo sviluppo di una nuova “disciplina”: l’archeometria.

1.1 L’archeometria

L’Archeometria⁷, in realtà, non può essere considerata una disciplina specifica o parte di un settore disciplinare quanto un insieme di “metodologie scientifiche per i beni culturali”, come meglio specifica il sottotitolo ufficiale dell’Associazione Italiana Archeometria (AIAr)⁸. Essa si adopera nel porre gli strumenti e i metodi propri della ricerca scientifica al servizio degli studi umanistici “...facendo emergere quelle informazioni che ogni bene, di interesse archeologico, storico-artistico o architettonico, contiene sui materiali di cui è costituito e sul contesto naturale in cui si è ritrovato nel tempo”⁹.

Riassumendo, l’Archeometria ricorre nell’analisi dei reperti ai metodi delle scienze naturali, specialmente della fisica, della chimica e della biologia, ossia tutto quello che va sotto il nome di diagnostica “...benché non esista nessun metodo di diagnostica nato espressamente per l’archeologia”¹⁰, tutt’al più per la conoscenza e la diagnosi dell’opera si utilizzano delle tecniche e delle strumentazioni sviluppate per altre discipline (principalmente medicina e geologia) e opportunamente adattate¹¹. È, quindi, grazie a queste nuove metodologie introdotte nel settore dei beni culturali che si ottengono dai reperti, dai manufatti e dai contesti molte informazioni necessarie per una loro più completa lettura storica per poterne migliorare la conservazione e orientare gli eventuali progetti di restauro¹².

Il massimo contributo a questa disciplina è fornito dalla fisica e dalla chimica, soprattutto tramite l’analisi dei materiali e le tecniche di datazione. Le prime investigazioni scientifiche che furono eseguite su materiali archeologici erano di natura squisitamente chimica¹³ mentre i

⁷ Il termine fu usato per la prima volta nella primavera del 1958 quando fu pubblicato il bollettino del Laboratorio di Ricerca per l’Archeologia e la Storia dell’Arte ad Oxford. ARIAS 2008a “*The world of Archaeometry*”. *Scientific methodologies for the cultural heritage. First professional training course on Archaeometry*; LEUTE 1993, p. 13. Inizialmente era il bollettino interno del laboratorio; solo in seguito divenne un periodico al servizio dell’intera comunità scientifica internazionale. GIGANTE 2002, p. 11, nota 5.

⁸ D’AMICO 1999, p. 11. Per lo sviluppo “...disordinato e discontinuo...” dell’archeometria in Italia cfr. GIGANTE 2002, pp. 12-18.

⁹ ARIAS 2008b.

¹⁰ Idem.

¹¹ SCIUTI-GABRIELLI 1995, p. 9. Come sottolineato sul sito dell’AIAr rientrano nelle attività archeometriche “...la datazione radioisotopica di materiali di scavo archeologico, lo studio petro-geochimico di una statua in marmo o di una ceramica, la stratigrafia di una pittura, l’analisi metallografica dei bronzi, lo studio dietario fatto attraverso le ossa di antiche popolazioni...”. SIBILIA 2008.

¹² ODDONE 2006, p. 5; DIANA 2005, p. 9.

¹³ Intorno al 1800 si datano le prime analisi chimiche su vetri, pigmenti e leghe metalliche usate per pistole e monete. ARIAS 2008a “*The world of Archaeometry*”. *Scientific methodologies...*. Nel 1815 Davy analizzò resti di colori contenuti in una pentola appartenente ad un pittore della Roma di età imperiale, LEUTE 1993, p. 13.

metodi fisici fecero il loro ingresso nel campo archeologico nel 1896, quando Röntgen scoprì e utilizzò i raggi X per studiare l'assorbimento nei pigmenti di piombo dei dipinti¹⁴.

Dunque per la conoscenza dell'opera e soprattutto per la diagnosi dei mali che la colpiscono vengono utilizzate tecniche e strumentazioni particolari create appositamente o adattando quelle sviluppate per altre discipline.

È importante sottolineare che le varie discipline scientifiche che si possono applicare al campo dei beni culturali sono rivolte a due finalità: *storiche* e *conservative*.

- Le prime riguardano l'età dei materiali o dei livelli stratigrafici di ritrovamento e quindi la loro collocazione nel tempo; la provenienza dei materiali e di conseguenza i relativi flussi commerciali e di scambio; la scoperta e l'interpretazione di antiche tecnologie grazie alle quali è possibile risalire ai livelli di attività e di capacità in un determinato periodo nonché alla ricostruzione dell'ambiente di vita¹⁵.

- Le seconde operano nel tentativo di mantenere il bene culturale preso in esame, di qualunque natura e dimensione esso sia, in condizioni ottimali tale da essere reso fruibile e visibile. Una premessa al lavoro di conservazione è la conoscenza corretta dell'oggetto culturale nei suoi termini stilistico-storici e materiali¹⁶.

Inoltre bisogna ricordare che le tecniche analitiche utilizzate nel settore dei beni culturali devono presentare i seguenti parametri¹⁷:

- “*accuratezza*: capacità di fornire un risultato esatto”
- “*precisione*: capacità di replicare correttamente le misure”
- “*sensibilità*: capacità di dosare quantità basse o molto basse di sostanze presenti nel campione”

Poiché in questo campo si ha a che fare con opere d'arte (prodotti unici nel loro genere) sarebbe opportuno ricordare altri parametri, utili per valutare l'applicabilità delle tecniche ai problemi archeometrici¹⁸:

- “*materiali analizzabili*: tipi di campioni per i quali la tecnica è idonea” (possono essere di natura solida, liquida o gassosa)
- “*distruttività*: necessità di campionamento”

¹⁴ ODDONE 2006, pp. 3-4. Tra i campioni analizzati vi era un dipinto di Dürer, Röntgen aveva capito che i raggi x potevano essere impiegati per scoprire i falsi. Sempre nello stesso anno l'italiano Folgheraiter misurò i momenti magnetici nella ceramica etrusca. LEUTE 1993, p. 13. Per una storia dell'Archeometria cfr. LEUTE 1993, pp. 13-15 ODDONE 2006, pp. 3-5.

¹⁵ D'AMICO 2002, pp. 3-4; D'AMICO 2004, pp. 28-30.

¹⁶ Ibidem, pp. 30-31.

¹⁷ ACETO 2007, Attività didattica/chimica analitica per i beni culturali/dispensa in formato html/capitolo 3.

¹⁸ Idem.

- “porzione del campione analizzata: l’area o il volume di campione che dà la risposta analitica”
- “tipo di informazione fornita: determinazione di elementi, di composti, di parametri chimico-fisici”
- “espressione dei risultati: in concentrazione, in percentuale”
- “risoluzione: capacità di differenziare punti della superficie del campione vicini tra di loro”
- “trasportabilità: possibilità di effettuare analisi *in situ*”
- “costo della strumentazione e delle analisi”

Quindi, avendo a che fare con materiali di interesse archeologico e storico-artistico è indispensabile che la metodica risulti il più possibile non distruttiva ma, poiché esiste una certa ambiguità nel “linguaggio” da parte dei diversi operatori del settore¹⁹, si parla anche di tecniche paradistruttive e di tecniche microdistruttive, in particolare si definiscono:

- Tecniche totalmente distruttive: il frammento prelevato è distrutto o comunque modificato irreversibilmente
- Tecniche paradistruttive: non si ha una distruzione o una modifica irreversibile del campione ma è comunque necessario un prelievo
- Tecniche microdistruttive: è previsto l’utilizzo di una quantità di campione talmente minima che non è possibile notare ad occhio nudo i segni lasciati dall’analisi
- Tecniche non distruttive²⁰: non vi è alcuna alterazione dell’oggetto, in questo modo è preservata l’integrità dell’opera

L’azione interdisciplinare²¹ tra Scienze Umane e Scienze Sperimentali è dunque ormai avviata ma è sempre importante ribadire che la collaborazione tra le diverse figure professionali è necessaria²² così come è opportuno che ognuno prenda coscienza dei limiti che ciascun settore disciplinare ha nelle operazioni archeometriche²³.

¹⁹ Come esempio si ricordi che mentre il chimico definisce tecniche non distruttive quelle tecniche che possono essere utilizzate sia sul reperto sia prevedono un prelievo, anche minimo, di una parte dell’oggetto, l’archeologo, lo studioso dell’arte o il restauratore intendono quelle tecniche che non richiedono alcun prelievo. ODDONE 2006, p. 19; ACETO 2007, “Attività didattica/chimica analitica... Cap. 3”.

²⁰ Le tecniche di analisi non distruttive applicate allo studio e alla diagnostica delle opere d’arte furono introdotte in Italia all’inizio degli anni Settanta, ad eccezione delle metodiche preesistenti come le radiografie e le varie riprese fotografiche. SCIUTI-GABRIELLI 1995, p. 10.

²¹ Sull’argomento dell’*interdisciplinarietà* si è molto puntato nel corso di vari dibattiti, ricordando che spesso si trovano i termini *multidisciplinari* o *pluridisciplinari* come sinonimi: in realtà con questi ultimi si indica che “...ognuno studia ciò che è proprio del suo campo...” mentre con il primo “...tutti insieme arrivano al punto di incontro”. ARIAS 2008b.

²² D’AMICO 2002, pp. 6-7; D’AMICO 2004, pp. 33-34.

²³ PICCARDO 2004.

Capítulo 2

Tecniche di spettroscopia

Come meglio specificato nel capitolo precedente, in passato l’“approccio” all’opera d’arte era di natura squisitamente storico-artistico. Solo con lo sviluppo delle metodologie scientifiche e l’introduzione delle stesse nel campo dei beni culturali è stato possibile avere una conoscenza più ampia dell’opera, di qualunque dimensione e tipo essa sia, risalendo ai materiali di cui è costituita. Certo è che per ottenere risultati ottimali è necessario utilizzare il metodo più indicato ovvero “perché la risposta sia buona, cioè per esserne ampiamente soddisfatti, è utile formulare una altrettanto buona domanda”. Infatti, data la varietà dei materiali esistenti e il diverso degrado che ognuno raggiunge con il trascorrere del tempo, è impossibile indicare una tecnica diagnostica che possa valere in ogni caso²⁴.

Il presente lavoro è il risultato di analisi compiute con la tecnica LIBS, cioè una spettroscopia atomica di plasma, e la tecnica XRF, una spettroscopia di emissione di raggi X.

2.1 Le tecniche spettroscopiche: principi

Alcune delle tecniche analitiche utilizzate in archeometria rientrano in quelle denominate spettroscopiche ovvero si tratta di tecniche che si basano sull’interazione tra la materia e le radiazioni elettromagnetiche. Esse vengono sfruttate sia a scopo *qualitativo* (si identificano gli elementi o i composti chimici) sia a scopo *quantitativo* (si determina la concentrazione degli

²⁴ AA.VV. 2003, p. 36.

elementi nei campioni sottoposti ad analisi). Le tecniche spettroscopiche, quindi, si differenziano:

- in base al range spettrale in cui operano (raggi gamma; raggi X; UV; IR; onde radio ecc.)²⁵
- in base al meccanismo che si sfrutta analiticamente: *metodi in assorbimento, metodi in emissione, metodi in fluorescenza*²⁶
- in base alle informazioni composizionali ottenute (qualitative; quantitative; atomiche; molecolari e morfologiche)²⁷

2.2 Spettroscopia LIBS

Il termine LIBS non è altro che l'acronimo di *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*²⁸, si tratta di una tecnica fisica utilizzata per determinare la composizione elementare dei materiali²⁹ con un range dinamico elevatissimo che va dagli elementi maggioritari (%) fino agli elementi in traccia (ppm)³⁰.

Questa tecnica si basa «sull'analisi spettrale della radiazione emessa da un plasma generato attraverso la focalizzazione di un intenso fascio laser sulla superficie del campione»³¹.

È una metodologia già utilizzata per misure su campioni industriali che è stata ovviamente modificata per le necessità che si riscontrano nel settore dei beni culturali prima tra tutte quella di preservare il campione oggetto di analisi³².

Un laser impulsato, capace di emettere radiazione molto intensa in un breve intervallo di tempo, viene focalizzato su un punto del campione³³ (sia esso di natura solida, liquida o gassosa) producendo un aumento della temperatura³⁴. Si crea quello che è definito *breakdown* cioè un effetto di ionizzazione a valanga in seguito alla produzione di elettroni liberi che, accelerati dalla stessa radiazione, raggiungono un'energia sufficiente a ionizzare gli atomi con un processo a catena³⁵.

²⁵ GRIFONI 2007, p. 7.

²⁶ ACETO 2007, Attività didattica/chimica analitica per i beni culturali/dispensa in formato html/capitolo 3.

²⁷ GRIFONI 2007, p. 7.

²⁸ In letteratura è possibile reperire indifferentemente i nomi LIPS (*Laser Induced Plasma Spectroscopy*) e LIBS.

²⁹ LEGNAIOLI 2002; PALLESCHI 2008a.

³⁰ AA.VV. 2006, p. 240.

³¹ LEGNAIOLI 2005.

³² AA.VV. 2003, p. 37.

³³ Il campione non necessita di un pre-trattamento.

³⁴ Le temperature tipiche, dopo qualche centinaio di nanosecondi, sono dell'ordine di 1 eV ossia circa 10.000°K. PALLESCHI 2008b.

³⁵ LEGNAIOLI 2002. Gli elettroni degli atomi che costituiscono il materiale assorbono energia dalla radiazione incidente e passano ad un livello energetico superiore. PALLESCHI 2008a.

Una volta raggiunta la condizione di *breakdown*, intuibile grazie ad un rumore secco molto cadenzato dovuto all'onda d'urto causata dal rapido riscaldamento che l'accompagna, la materia diventa sempre più opaca: si forma il plasma³⁶.

Nel momento seguente la formazione del plasma vi è un'emissione di radiazione continua, dovuta al rallentamento degli elettroni, chiamato *processo di Brehmsstrahlung*. Il plasma poi tende a raffreddarsi, espandendosi: la materia emette sotto forma di luce l'energia precedentemente assorbita³⁷ quindi lo spettro della luce viene acquisito da un apposito strumento, chiamato spettrometro.

La registrazione dell'emissione del plasma avviene solo dopo che alcuni parametri di acquisizione, scelti per ottimizzare la misura, sono stati selezionati³⁸:

- ritardo di acquisizione (*acquisition delay*): deve essere impostato su tempi abbastanza lunghi da permettere il decadimento del segnale continuo ma non troppo altrimenti il rapporto segnale-rumore si deteriora a seguito della diminuzione dell'emissione a causa del raffreddamento del plasma (tipicamente dell'ordine del microsecondo).
- finestra temporale di acquisizione (*acquisition gate*)

Inoltre, poiché questa tecnica presenta una minore sensibilità rispetto ad altre tecniche analitiche si è lavorato molto per abbassare i limiti di rilevabilità arrivando alla cosiddetta tecnica LIBS a doppio impulso (DP) che consiste nel fare formare il plasma con due impulsi laser in sequenza.

2.2.1 MODÌ

L'apparato sperimentale che è stato utilizzato per compiere le analisi è uno strumento facilmente trasportabile per analisi LIBS a doppio impulso denominato MODÌ (*MOBile Dual-pulse Instrument*)³⁹ realizzato dal gruppo di spettroscopia laser applicata in collaborazione con la Marwan Technology s.r.l.⁴⁰ (Figura 2)

La ionizzazione a catena e quindi la successiva formazione del plasma è prodotta grazie all'utilizzo di un **laser Nd:YAG**⁴¹ ad alte potenze e a doppio impulso che opera su una lunghezza d'onda di 1064 nm; gli impulsi hanno un'energia pari a 50÷120 mJ in 10 ns e un

³⁶ Il plasma, chiamato anche quarto stato della materia può essere considerato come un gas formato da molecole, atomi, ioni ed elettroni con particolari caratteristiche reattive. CAPITELLI, p. 1.

³⁷ Durante questa fase ciascuno degli elettroni eccitati torna al livello energetico originario, emettendo un fotone la cui frequenza è determinata dalla differenza di energia che caratterizza i due livelli. PALLESCHI 2008a.

³⁸ LEGNAIOLI 2005.

³⁹ AA.VV. 2006, p. 240.

⁴⁰ La società nasce il 16-7-2003 come azienda spin-off dell'Istituto Nazionale di Fisica della Materia, sezione di Pisa. Nel 2004 ha ottenuto il marchio di azienda spin-off dell'Università degli Studi di Pisa. UNIONCAMERE

⁴¹ Si tratta di un laser a neodimio (Nd) immerso in un materiale formato da YAG (ittrio cristallino, alluminio e granato). REALE 2006, p. 9.

ritardo tra loro variabile da 0 a 60 μs . La radiazione emessa dal plasma viene inviata allo **spettrometro *Echelle***, accoppiato con una camera CCD⁴² intensificata, che ha un range spettrale che va dai 200 ai 1000 nm, quindi dal vicino ultravioletto al vicino infrarosso (Figura 1). Lo spettro, registrato durante il cosiddetto tempo di *gate*, viene in seguito analizzato con un software appropriato, il **Software LIBS ++**, un programma scritto in linguaggio C++, ideato e sviluppato nel laboratorio ALS⁴³.

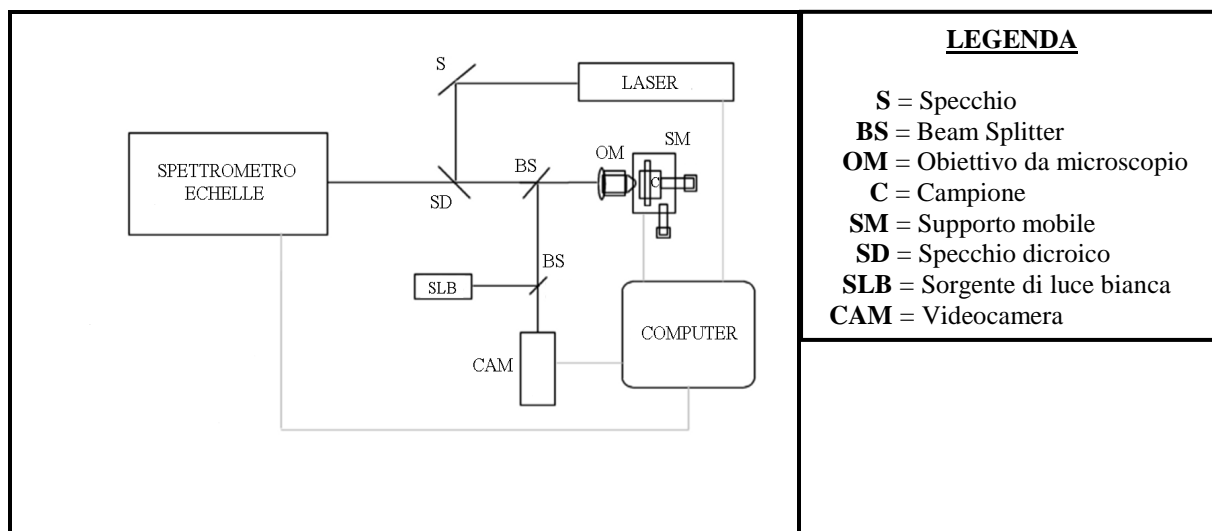


Figura 1 - Schematizzazione dell'apparato strumentale usato per l'analisi micro-LIBS (PARDINI 2005)



Figura 2 - MODi

⁴² *Charge- Coupled Device*: sono dei rivelatori bidimensionali con numerose celle sulle quali sono depositati materiali fotosensibili che colpiti da radiazioni emettono delle cariche. CASTELLUCCI 2008.

⁴³ AA.VV. 2006, pp. 240-241.

Lo strumento dispone anche di un braccio articolato (cinque snodi) che consente di effettuare misure esterne (Figura 3), come nel caso delle analisi sui bronzi di Porticello, il più importante dei quali raffigura la cosiddetta “testa del filosofo” esposti nel Museo Nazionale della Magna Græcia di Reggio Calabria⁴⁴.

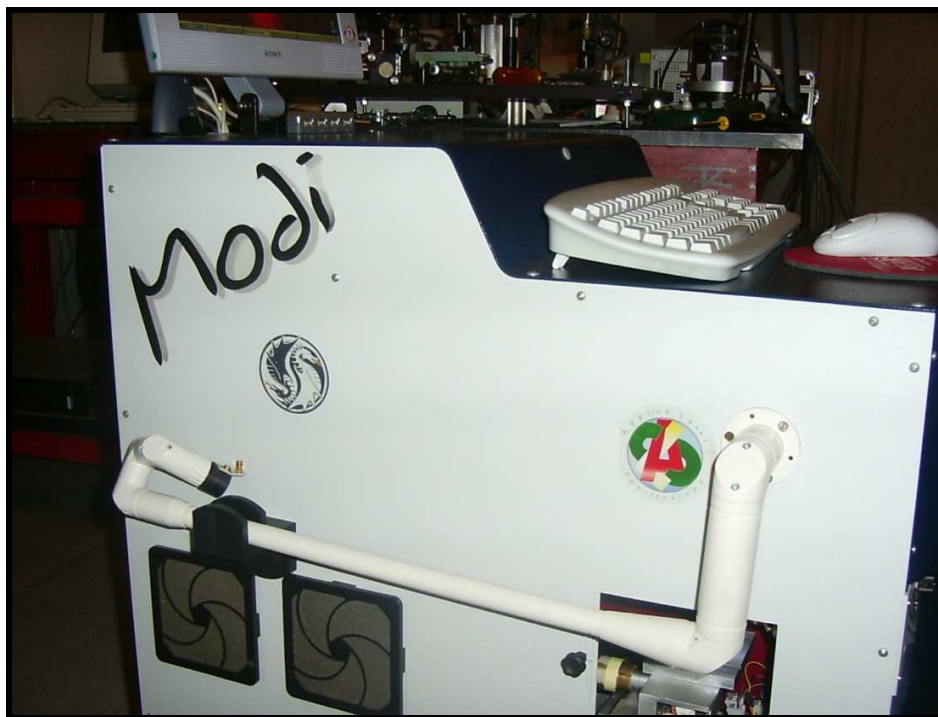


Figura 3 - Particolare dello strumento MODi in cui è visibile il braccio articolato

2.3 Spettroscopia XRF

Il termine XRF è l'acronimo per *X-Ray Fluorescence* (Fluorescenza a Raggi X). È una tecnica di analisi assolutamente non distruttiva in quanto richiede una semplice preparazione del campione; può operare in aria e non altera in nessun modo il materiale analizzato e permette di individuare gli elementi chimici costitutivi di un campione attraverso lo studio della radiazione X da esso emessa (la cosiddetta fluorescenza X) che si ottiene in seguito ad eccitazione atomica con opportuna energia⁴⁵.

Tale metodo consente dunque l'analisi elementare non distruttiva di un'ampia gamma di materiali con un elevato livello di precisione specialmente ad alte concentrazioni; inoltre, la fluorescenza a raggi X richiede una facile preparazione del campione e permette di analizzare materiali di qualsiasi natura: sia materiali conduttivi quali metalli e leghe sia materiali non

⁴⁴ Cfr. AA.VV. 2007.

⁴⁵ BRERA-UNIMI.

conduttivi come quelli vetrosi, ceramici, lapidei e plastici nonché materiali allo stato liquido quali olio, acqua ed idrocarburi⁴⁶.

Il nome del metodo deriva dal fenomeno ottico, di durata limitata, chiamato fluorescenza per il quale un materiale colpito da radiazioni elettromagnetiche (raggi primari) di certe lunghezze d'onda riemette radiazioni (raggi secondari) con lunghezze d'onda superiori a quelle della radiazione incidente. In particolari condizioni operative la fluorescenza può essere provocata utilizzando, quale radiazione incidente, per l'appunto i raggi X. Questi ultimi, che incidono sul campione, hanno tipicamente un'energia massima di qualche decina di KeV e l'informazione che si ottiene proviene dagli strati più superficiali del campione, cioè da quelli che la radiazione caratteristica riemessa riesce ad attraversare.

Il bombardamento induce ionizzazione (perdita di elettroni) negli atomi e, se effettuato a energia sufficientemente alte (maggiore del potenziale di ionizzazione dell'atomo), può far espellere dall'atomo gli elettroni che risiedono sulle orbite più interne (cioè quelli con un'energia di legame più alta). Questa situazione, instabile, si risolve nella caduta degli elettroni dagli orbitali più esterni a riempire le orbite interne rimaste vuote che, effettuando il salto, rilasciano una quantità di energia uguale alla distanza energetica degli orbitali e tipica dell'atomo coinvolto nel processo. L'energia della radiazione di eccitazione e la lunghezza d'onda dei raggi secondari sono correlate, infatti, al numero atomico dell'elemento interessato dal fenomeno e ne permettono pertanto l'identificazione.

La lunghezza d'onda λ della radiazione emessa è calcolabile tramite la *Legge di Planck*:

$$\lambda = h \cdot c / E$$

dove **E** è la distanza in energia tra gli orbitali (nota per tutti gli isotopi), **h** è la costante di Planck e **c** è la velocità della luce.

Per l'identificazione degli atomi di basso e medio numero atomico è di solito sufficiente l'analisi dell'emissione della “serie K”, cioè relativa al primo *shell* elettronico dell'atomo, per atomi di numero atomico maggiore si ricorre all'analisi delle linee di emissione della “serie L”, relativa al secondo *shell*.

L'analisi qualitativa è solitamente molto semplice poiché vi sono pochi casi di sovrapposizione tra le linee di emissione della serie L e della serie K. Ad esempio, la riga K_{α} del Titanio ($E_{K_{\alpha}} = 4.51 \text{ keV}$) si sovrappone a una delle righe L_{α} del Bario ($E_{L_{\alpha 1}} = 4.46 \text{ keV}$)

⁴⁶ ODDONE 2006, p. 144; *SIMARSRL*.

cosicché nel caso in cui il Bario sia preponderante tra i due elementi, l'identificazione del Titanio può risultare difficile se non impossibile⁴⁷.

È quasi sempre necessario integrare questi risultati con un'analisi quantitativa, tipicamente con uno tra i metodi WDAX (a dispersione d'onda) e EDAX (a dispersione di energia).

Il primo metodo è tipico degli strumenti tradizionali da laboratorio mentre il secondo è tipico degli strumenti portatili. In questi ultimi l'intensità della radiazione ad ogni frequenza viene misurata tramite un Silicon Drift Detector (SDD), un rivelatore a stato solido che rileva l'energia di ogni fotone che attraversa il semiconduttore, mostrando quindi le proporzioni quantitative tra i vari elementi presenti nel campione⁴⁸.

La tecnica, proposta già nel 1928⁴⁹, è oggi ampiamente diffusa nelle ricerche forensi, geochimiche e archeologiche. I suoi limiti risiedono principalmente nella difficoltà di rilevare la radiazione emessa da elementi di basso numero atomico (Z), con strumenti attualmente sul mercato che offrono una buona confidenza a partire dal Sodio (Z=11) fino all'Uranio (Z=93).

L'apparato strumentale è così schematicamente strutturato (Figura 4):

- la **sorgente** dei raggi X primari è costituita da un tubo catodico capace di operare ad elevati valori di differenza di potenziale e contenente come anticatodo un elemento di alto numero atomico (W, Cr, Au, ecc.)
- i **sistemi collimatori**, costituiti generalmente da un insieme di lamine parallele, servono a rendere paralleli i raggi e ad evitare radiazioni indesiderate e dispersioni
- il **cristallo analizzatore** serve a separare (disperdere) e analizzare singolarmente l'insieme di radiazioni X secondarie emesse dagli elementi presenti nel campione in esame, per risalire agli elementi che le hanno prodotte. È composto da adatti reticoli di diffrazione naturali, costituiti cioè da cristalli di opportune sostanze. La rotazione angolare del cristallo permette la selezione delle radiazioni X secondarie e quindi l'analisi
- il **rivelatore**, normalmente costituito da un contatore a flusso di gas, a scintillazione o a stato solido (per gli strumenti portatili) capace di distinguere per lunghezza d'onda e per intensità le radiazioni X da esso raccolte e che vengono rivelate come picchi da un registratore grafico. L'intensità dei singoli elementi viene memorizzata ed elaborata da un calcolatore che fornisce dei risultati in concentrazione degli elementi presenti nel campione analizzato, facendo riferimento a curve di calibrazione costruite con standard internazionali.

⁴⁷ MILAZZO 2002, pp. 123-127.

⁴⁸ BRERA-UNIMI.

⁴⁹ GLOCKER-SCHREIBER 1928, p. 1089.

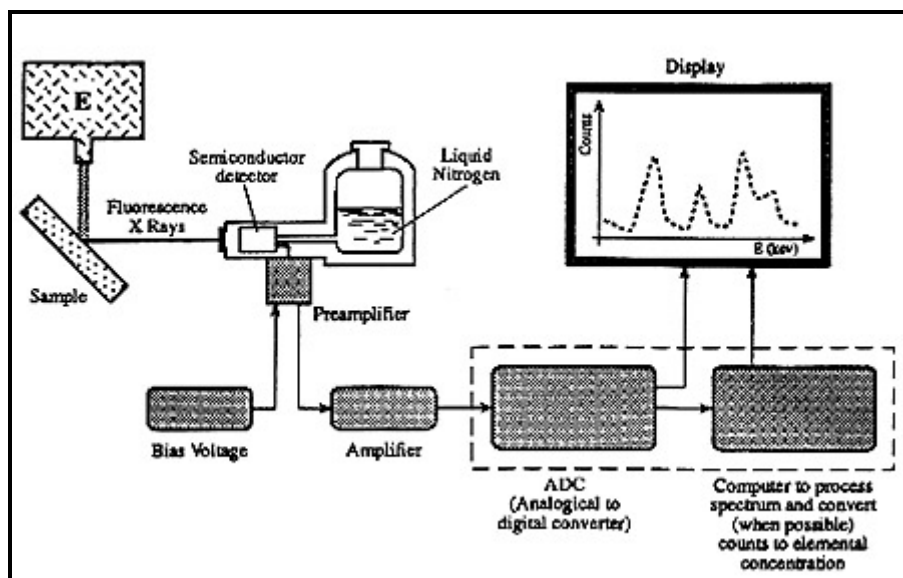


Figura 4 - Schema di principio di uno spettrometro XRF (*Lab.Dip. Energetica*)

2.2.1 Lo strumento portatile

Per le analisi XRF è stato utilizzato uno strumento altamente performante sviluppato dall'Istituto per le Tecnologie Applicate ai Beni Culturali (ITABC) del CNR (Figura 5) e che è stato progettato, assemblato e utilizzato da uno specialista di metalli archeologici.

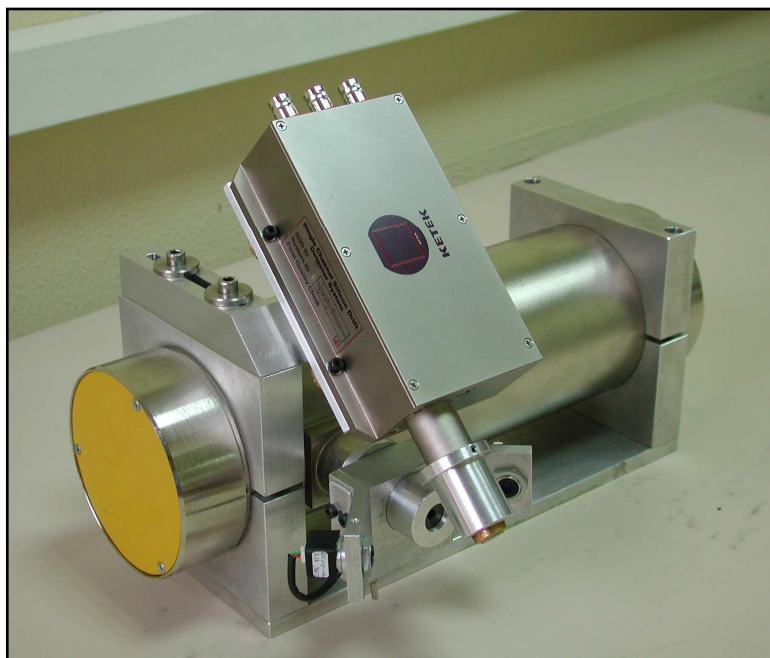


Figura 5 - Strumento XRF - Testata di misura

Il sistema è equipaggiato con un tubo a raggi X, raffreddato ad acqua, che generalmente opera a 60 kV, 1.5mA; il diametro dello spot nel punto di misurazione è 6 mm. Il rilevatore è un SDD con raffreddamento Peltier prodotto da Ketek (area 10 mm², FWHM = 165 eV a 5.9 keV, collimatore interno a Zr)⁵⁰.

⁵⁰ FERRETTI *et al.* 1997; FERRETTI-xrf.

Capítulo 3

Casí estudio

Verranno di seguito riportati alcuni casi studio che mettono in evidenza i risultati ottenuti tramite l'applicazione delle tecniche spettroscopiche applicate a manufatti metallici di diversa provenienza, origine e natura.

3.1 Dodici bronzetti esposti nel Museo Archeologico Nazionale di Crotone

I dati presentati nel presente paragrafo si riferiscono ad una campagna di misura fatta presso il Museo Archeologico Nazionale di Crotone su alcune statuette collocate nella vetrina “Collezioni Museo Civico” (Figura 6). I dodici bronzetti furono donati allo Stato nel 1933⁵¹ dal marchese Filippo Eugenio Albani e sono stati già oggetto di analisi stilistico-tipologica nella Tesi di Laurea della scrivente.

3.1.1 Breve storia degli studi⁵²

Il materiale edito che si riferisce a tali reperti consta di un articolo di Mauro Cristofani⁵³ il quale mise in evidenza la difficoltà di attribuzione della provenienza dei bronzetti indicando,

⁵¹ In realtà in seguito alla lettura dell'atto di donazione ritrovato nei magazzini del museo, solo alcuni dei dodici bronzetti presi in esame sembrano riconducibili alle descrizioni, comunque sempre molto vaghe, riportate nel documento.

⁵² Per approfondimenti cfr. FORESTA 2006.

⁵³ CRISTOFANI 1968.

solo per alcuni, la città di Crotone o il suo territorio e di un allegato all'atto di donazione nel quale, accanto ad una breve descrizione, se ne indica la provenienza che, per alcuni è Crotone per altri Mesima o Motta Leucopetra. Le indicazioni su quest'ultimo documento, che non si sa a chi attribuire, sono riportate a penna, tra parentesi e a volte accompagnate da un punto interrogativo.



Figura 6 - Vetrina "Collezioni Museo Civico"

In seguito si è condotta una indagine sui cataloghi di varie mostre e su quelli di musei, anche internazionali, per poter conoscere le iconografie diffuse nell'antichità, nelle arti sia maggiori che minori, così da poter indicare in ogni scheda che seguirà il nome del "tipo" individuato.

La maggior parte dei reperti di Crotone appartiene al tipo dell'**Ercole in assalto**, molto diffuso, che rappresenta l'eroe nell'atto di sferrare un attacco. Tutti, come di consueto, sono stanti sulla gamba destra e presentano invece quella sinistra avanzata.

È presente un solo esempio di **Ercole bibax**, in cui si nota l'inversione dello schema (stante sulla gamba sinistra mentre la destra è portata in avanti), che regge uno strumento potorio.

Il campione 10 potrebbe essere un **Ercole in riposo** ovvero il dio rappresentato come eroe pacifico. Qui però manca la clava, solitamente tenuta abbassata e poggiata per terra lungo il fianco sinistro, per poterne essere certi.

I campioni C9 e C11 sono stati classificati come **offerenti**, indicando con questo termine le figure stanti, poggiate su di una gamba e con l'altra flessa, che reggono la *patera* o un'offerta. Infine il campione 12 può essere identificato come **Hermes**, in seguito all'individuazione di alcuni attributi tipici del dio.

3.1.2 Provenienza dei bronzetti

La mancanza di dati di scavo (non solo semplicemente dell'indicazione del luogo di ritrovamento) rende difficile stabilire il periodo e il luogo di produzione. Utile il lavoro svolto

da G. Colonna⁵⁴, grazie al quale è stato possibile inserire le statuine nell'ambito storico-artistico-religioso dell'Italia meridionale.

Il centro di produzione risulta difficile da indicare in quanto i tipi presi in esame erano diffusi su un'area molto estesa e la produzione di questi ex-voto consisteva in centinaia di statuette. La bronzistica di piccole dimensioni dell'Italia centro-meridionale, infatti, dipende non solo dall'imitazione di modelli greci ed etruschi ma anche dalle tradizioni indigene. Da ricordare comunque che tre furono le principali officine di bronzi in Magna Grecia: Taranto, Locri e proprio la città di Crotone⁵⁵.

Per quanto riguarda la provenienza, come detto in precedenza, questa è presente sia nell'articolo di Cristofani⁵⁶ che nell'allegato dell'atto di donazione. Notando spesso coincidenza tra le provenienze scritte nell'atto e quelle presenti in articoli e manuali sui medesimi oggetti, si è ritenuto possibile accettare come probabili anche quelle dei bronzetti. Di questi, nell'atto di donazione, due si dicono provengano da *Motta Leucopetra*, sito da collocare nel territorio di Motta San Giovanni in provincia di Reggio Calabria. Infatti l'attuale Capo dell'Armi è da identificare con l'antico promontorio Leucopetra (così denominato perché costituito dalle caratteristiche rocce biancastre). Accanto a tre bronzetti è riportato il nome *Mesima*, il fiume a nord dell'antica città di Medma, attuale Rosarno.

Per le rimanenti statuine è invece riportata la provenienza dal territorio crotonese, da ritenere plausibile perché si ha notizia certa del ritrovamento a Crotone di un bronzetto di Ercole, ora a Reggio Calabria⁵⁷.

3.1.3 Schede

Le caratteristiche dei bronzetti sono state inserite nelle schede che seguiranno, una per ogni campione, nelle quali i singoli reperti sono indicati con i numeri d'inventario: il numero a cinque cifre è quello che il pezzo ha per l'attuale museo; quello a quattro cifre è il numero d'inventario dell'ex Museo Civico; il numero a tre cifre è quello che il pezzo ha nel catalogo di restauro.

Infine è riportata una breve descrizione, l'indicazione dello stato di conservazione e dei punti scelti dove sono state effettuate le analisi LIBS.

⁵⁴ COLONNA 1961; COLONNA 1970.

⁵⁵ Idem.

⁵⁶ CRISTOFANI 1968.

⁵⁷ Ibidem, p. 46; COLONNA 1970, p. 124, n. 364, tav. LXXXIV.



Scheda 1

Campione 1 (C1): Ercole in assalto

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. Inventario 18870; CR 2408; 288/R

Provenienza: Crotone (CRISTOFANI 1968, p. 48)

Dimensioni: h. 8,5 cm

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina verde scuro

Breve descrizione: Si tratta di una figura maschile, nuda, stante. Il corpo, di forma cilindrica presenta appena i muscoli pettorali e una leggera depressione indica l'arco pubico; su un robusto collo, non in simmetria con il tronco, è collocata una testa allungata; la schiena presenta una leggera curvatura che termina con glutei appena separati; le gambe non presentano una muscolatura evidente. Dalla visione laterale il bronzetto appare piuttosto piatto ed un taglio è evidente a metà ginocchio sinistro.

Come si presenta:

- manca l'avambraccio destro da sopra la piegatura del gomito
- mancante della mano sinistra
- manca la parte anteriore del piede destro

Punti di analisi LIBS:

- sul piede mozzo della gamba destra
- gomito sinistro
- polpaccio della gamba destra: seconda tornata di cinque colpi, tra i due buchi



Scheda 2

Campione 2 (C2): Ercole in assalto

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. Inventario 18869; CR 2410; 246/R

Provenienza: Crotone (CRISTOFANI 1968, p. 50)

Dimensioni: h. 8,0 cm (dai piedi all'estremità della clava)

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina verdastra

Breve descrizione: Figura plasmata in maniera sommaria che presenta il consueto schema dell'eroe in assalto. Il peso poggia sulla gamba destra mentre la sinistra è leggermente sollevata ed avanzata; il braccio destro è sollevato in alto e la mano brandisce una clava mentre il sinistro termina con una *leonté* liscia, molto schematizzata e a punta.

La testa guarda leggermente verso destra; i capelli sono disposti a corona, con ciocche ondulate che giungono sul retro della nuca. Nella parte posteriore del corpo, piuttosto piatta, si rileva una netta separazione dei glutei. Non presenta segni di corrosione.

Come si presenta:

- conservato in tutta la figura

Punti di analisi LIBS:

- calcagno del piede sinistro
- parte posteriore dei capelli (al centro)
- pugno sinistro (davanti la leontè)



Scheda 3

Campione 3 (C3): Ercole in assalto

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. Inv. 18868; CR 2406; 289/R

Provenienza: Crotone (CRISTOFANI 1968, p. 50)

Dimensioni: h. 8,1 cm (dai piedi al braccio sollevato); h. 7,8 (dai piedi alla testa)

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina verde scuro

Breve descrizione: Figura maschile stante, nuda, in atto di assalire un nemico. Il corpo poggia sulla gamba destra mentre la sinistra è avanzata col rispettivo piede portato all'infuori. Il torso appare sommariamente lavorato; i polpacci e le cosce sono molto muscolosi quasi a denotare lo sforzo dell'azione. Il braccio destro stringeva la clava, lavorata a parte ed inserita nella mano forata, mentre il braccio sinistro termina con una *leonté* liscia e molto schematizzata, con punta arrotondata. Il viso rotondo, piccolo ma proporzionato al resto, poggia su un collo largo e basso; la capigliatura è formata da solcature che ricordano una spina di pesce.

Come si presenta:

- mancante della clava (lavorata a parte ed inserita nel foro della mano destra)

Punti di analisi LIBS:

- calcagno del piede destro
- polpaccio sinistro
- retro della leonté



Scheda 4

Campione 4 (C4): Ercole combattente

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. Inventario 18865; CR 2409; 295/R

Provenienza: incerta (CRISTOFANI 1968, p. 52)

Dimensioni: h. 11 cm

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina grigio-scuro

Breve descrizione: Figura maschile stante, nuda, rappresentata nell'atto di attaccare. La muscolatura del torace è suggerita dalla presenza di solchi mentre una leggera depressione indica la colonna vertebrale. Le gambe presentano polpacci evidenti, caviglie grosse e piedi piccoli; le spalle non sono ben articolate, anzi il braccio sinistro non è ben definito ma costituisce un tutt'uno con la leonté, piatta, liscia e quadrilobata; nella mano corrispondente si nota il resto di un oggetto forse da identificare con un arco. Il braccio destro, alzato, presenta sempre una mano chiusa a pugno contenente l'estremità di ciò che forse era la clava. La capigliatura, simile ad un elmo, presenta una serie di linee orizzontali, eseguite a freddo, e una leggera prominente centrale. Interessante è la presenza di incisioni oblique, che stanno ad indicare le ciglia, eseguite a freddo. Su tutta la statuina non sono presenti segni indicanti corrosione.

Come si presenta:

- spezzati gli oggetti nelle mani

Punti di analisi LIBS:

- interno coscia della gamba sinistra

- lato interno del gomito destro

- retro della leonté, in alto sotto il braccio



Scheda 5

Campione 5 (C5): Ercole combattente

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. Inventario. 18879; CR 2412; 294/R

Provenienza: Crotone (CRISTOFANI 1968, p. 46); *Mesima* (atto di donazione)

Dimensioni: h. 8,3 cm

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina verde-scuro

Breve descrizione: Nonostante le gravi mutilazioni degli arti e la mancanza di attributi, che limitano i confronti, si può identificare la statuetta con una raffigurazione di Ercole combattente per la posizione assunta, deducibile dalla tensione del gluteo destro. È infatti stante sulla gamba destra mentre la sinistra è flessa ed avanzata e il braccio destro è sollevato (come per brandire la clava). La figura presenta un torso ben modellato mentre su un collo tozzo e corto è posta la testa volta verso sinistra. Due incisioni a semiluna, sui lati, indicano le orecchie; i capelli sono resi da solchi.

Come si presenta:

- mancante della gamba destra da metà coscia e della gamba sinistra dal ginocchio
- mancante degli arti superiori da metà braccia

Punti di analisi LIBS:

- nel taglio sul lato destro della schiena
- spalla sinistra
- bordo posteriore della coscia destra



Scheda 6

Campione 6 (C6): Ercole combattente

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. CR 2413; 2921/R

Provenienza: Crotone (CRISTOFANI 1968, p. 46); *Crotone* ? (atto di donazione)

Dimensioni: h. 8,3 cm

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina grigiastra - verde uniforme

Breve descrizione: La figura, con il consueto schema dell'eroe in atto di assalto, come riscontrato per le precedenti, presenta un corpo esile disposto ad "esse". L'ombelico è reso da un piccolo foro; il sesso, a ferro di cavallo, è stato fortemente inciso a freddo. Le gambe piuttosto magre presentano polpacci ben evidenziati. Il braccio destro è alzato con l'avambraccio, mutilo, piegato in avanti; il braccio sinistro, scostato dal tronco, termina con la pelle di leone a quattro lobi molto schematizzata. Presenta evidenti segni di corrosione sulla spalla sinistra e sulla testa.

Come si presenta:

- mancante dei piedi
- manca la mano destra da sopra il polso
- presenta corrosioni

Punti di analisi LIBS:

- parte posteriore del braccio destro, vicino all'ascella
- poco sopra il gluteo
- parte posteriore della leonté
- parte superiore della coscia destra
- gluteo destro
- spalla sinistra, alla piegatura del braccio



Scheda 7

Campione 7 (C7): Ercole combattente

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotona. Inventario 18884; CR 2411; 338/R

Provenienza: incerta (CRISTOFANI 1968, p. 52)

Dimensioni: h. 8,4 cm

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina verde scuro

Breve descrizione: Benché manchino tutti gli attributi, la figura potrebbe appartenere alla serie dell' "Ercole in assalto" per l'atteggiamento in cui si presenta. Il corpo sinuoso, disposto ad "esse", presenta nella parte anteriore i pettorali evidenziati così come l'addome e il ventre. Le gambe, leggermente divaricate presentano cosce muscolose, la destra più della sinistra, sulla quale poggia il peso. Entrambe le braccia sono spezzate all'attaccatura con il tronco ma dall'inclinazione delle spalle si può dedurre che il destro fosse sollevato e il sinistro diretto in basso. La testa, lavorata piuttosto rozzamente, contrasta con un corpo lavorato plasticamente e ben inserito nello spazio.

Come si presenta:

- mancante delle braccia fino alle ascelle
- manca la gamba sinistra dall'altezza del ginocchio
- mancante del piede destro

Punti di analisi LIBS:

- spalla destra
- gamba destra, poco sopra l'incavo del ginocchio
- a metà altezza della coscia sinistra



Scheda 8

Campione 8 (C8): Ercole bibax

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. Inv. 18880; 297/R

Provenienza: Crotone (CRISTOFANI 1968, p. 54)

Dimensioni: h. 10,1 cm

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina grigio-scuro

Breve descrizione: Rappresenta Eracle bibax, l'eroe in atteggiamento di riposo, col peso gravitante sulla gamba sinistra mentre la destra è leggermente piegata e spostata in avanti lateralmente. Il torso è stretto ed allungato; l'ombelico è ben definito da un leggero incavo mentre i pettorali sono rigonfi; i capezzoli sono "a bottone". Il braccio destro è spostato dal corpo in maniera accentuata; la mano corrispondente stringe un corno potorio di cui rimane l'estremità inferiore; il braccio sinistro scende parallelo al tronco e forma un angolo di novanta gradi con l'avambraccio che sostiene una *leonté* trilobata perpendicolare al terreno che quindi indica mancanza di movimento o di vento.

Come si presenta:

- mancante di entrambi i piedi fino alla caviglia
- il corno potorio è rotto

Punti di analisi LIBS:

- bordo posteriore della gamba sinistra
- parte posteriore dell'ascella sinistra
- avambraccio sinistro, vicino il gomito
- incavo coscia-ginocchio della gamba sinistra
- metà altezza del polpaccio destro



Scheda 9

Campione 9 (C9): Offerente

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. Inventario 18867; CR 2416; 336/R

Provenienza: Crotone (CRISTOFANI 1968, p. 54)

Dimensioni: h. 9,2 cm

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina verde-scuro

Breve descrizione: La figura maschile, nuda, stante è rappresentata in posizione di riposo, il peso scarica su entrambe le gambe ben tornite. L'anatomia del tronco è ben trattata; le spalle sono ben proporzionate, il braccio destro scende parallelo al fianco mentre il sinistro è piegato ad angolo retto e probabilmente la mano reggeva qualcosa. Su un collo abbastanza lungo è impostata una testa rotonda che presenta una capigliatura a calotta formata da piccole ciocche non molto incise e un viso con occhi grandi e ben evidenziati dalla presenza delle palpebre, naso dritto e bocca con labbra ben rilevate. Visibile sul lato destro un solco che parte da sotto l'ascella e arriva a quasi metà coscia. Questa statuina potrebbe rappresentare un offerente.

Come si presenta:

- mancante della parte terminale del pugno destro

Punti di analisi LIBS:

- scapola sinistra
- gluteo destro
- scapola destra



Scheda 10

Campione 10 (C10): Ercole in riposo

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. Inventario 18883; CR 2415; 337/R

Provenienza: Crotone (CRISTOFANI 1968, p. 54); *Crotone* ? (atto di donazione)

Dimensioni: h. 11,3 cm

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina grigiastra

Breve descrizione: La figura, maschile, stante sulla gamba destra è rappresentata in riposo. Evidenti i muscoli addominali e i pettorali, i primi resi da lievi depressioni orizzontali mentre i secondi da un rigonfiamento. Si notano l'ombelico, ottenuto da un incavo, ed esagerati capezzoli a bottone. Le gambe sono ben modellate. Il braccio destro, piegato ad angolo retto scende sul fianco su cui è poggiata una mano, rozzamente modellata, con pollice scostato dalle altre dita e sproporzionato. Il braccio sinistro, in parte mancante, si presume fosse diretto verso il basso e forse teneva la clava appoggiata per terra. Su un collo largo e tozzo poggia una testa anch'essa massiccia il cui viso presenta occhi sporgenti, naso largo, bocca con labbra evidenti ma mal riprodotte. I capelli sono indicati da incisioni.

Come si presenta:

- mancante dell'arto superiore, da metà braccio

Punti di analisi LIBS:

- coscia sinistra posteriore, a metà altezza
- vicino l'ascella della spalla sinistra
- sopra il calcagno destro



Scheda 11

Campione 11 (C11): Offerente

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. Inventario 18881; CR 2417; 335/R

Provenienza: Crotone (CRISTOFANI 1968, p. 56); *Crotone?* (atto di donazione)

Dimensioni: h. 11,1 cm

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina verde scuro

Breve descrizione: Corpo maschile esile stante sulla gamba destra, può essere indicato come un offerente poiché nella mano destra porta una *patera*; il braccio sinistro alzato forma un angolo retto con l'avambraccio che è un po' piegato in avanti e di cui rimane traccia fino all'inizio del polso. La figura poggia sulla gamba destra (mancante del piede dalla caviglia); la gamba sinistra, piegata in avanti, è leggermente avanzata con il piede spostato all'infuori. È avvolta da una veste che scende dalla spalla sinistra fino alle ginocchia. Il volto non è ben definibile. Della capigliatura si notano incisioni semicircolari nella parte inferiore della nuca. Tutta la superficie evidenzia una notevole corrosione che interessa in misura maggiore il piede sinistro e la testa. A mezza gamba destra è evidente un notevole vuoto di fusione.

Come si presenta:

- mancante del piede fino a poco sopra la caviglia e della mano sinistra fino al polso

Punti di analisi LIBS:

- bordo della parte posteriore sinistra della veste
- polpaccio destro
- veste sulla spalla sinistra
- bordo inferiore della veste sul lato posteriore destro
- petto, lato sinistro



Scheda 12

Campione 12 (C12): Hermes

Collocazione: Museo Archeologico Nazionale di Crotone. Inventario 18866; CR 2418; 340/R

Provenienza: sconosciuta

Dimensioni: h. 7,4 cm

Altri dati: bronzo; fusione a cera persa piena; patina verdastra

Breve descrizione: Figura maschile avvolta da un mantello che, nella parte posteriore, aderisce fortemente alla figura e forma sul collo una sorta di colletto mentre sulla spalla destra è individuabile una fibbia rotonda. I piedi calzano scarpette il cui bordo superiore arriva fino a sopra la caviglia; nella parte posteriore si notano resti di piccole ali. Entrambe le braccia sono leggermente scostate dal corpo e portate in avanti. Il destro, un po' più sollevato del sinistro, porta una scodella bassa e larga. Nella mano sinistra, forata, si può pensare fosse inserito qualche oggetto oggi perduto.

Come si presenta:

- mancante dell'attributo inserito nella mano sinistra

Punti di analisi LIBS:

- bordo inferiore della parte posteriore destra della veste
- al centro delle spalle, sotto il collo
- spalla sinistra, più o meno al centro del braccio
- parte posteriore della testa
- gomito destro

3.1.4 *Analisi stilistico-tipologica*

Una volta individuati i tipi dei dodici bronzetti presi in esame, per poter meglio identificare ogni singola opera, si è proceduto con un confronto tra questi ed altri conservati in vari musei al fine di ipotizzare una loro collocazione temporale.

Nove delle dodici statuine raffigurano Ercole, uno dei personaggi più rappresentativi della mitologia greca.

Proprio un bronzetto raffigurante Ercole è quello considerato più antico tra i dodici presi in esame. Il campione 4, infatti, insieme ad altri quattro bronzetti conservati in altrettanti musei europei, è fatto rientrare nella prima produzione in serie di ambiente sabellico, quella del Maestro «Crotone». Questi cinque esemplari sono ulteriormente divisi in due gruppi distinguibili per la presenza o meno dei ritocchi a freddo; nonostante queste lievi differenze si nota comunque una formazione ancora arcaica del Maestro per la preferenza data alla linea di contorno che rende le statuine alquanto piatte, non pienamente inserite nello spazio, elemento che ha portato a datare il gruppo al V secolo avanti Cristo⁵⁸.

Sempre al V secolo a.C. scendendo anche agli inizi del IV è databile il campione 9 (tipo dell'offerente) per il quale però non si sono trovati confronti plausibili⁵⁹.

Per il campione 10 (tipo dell'Ercole in riposo) si può soltanto sostenere che la datazione va dal IV secolo a.C. in poi giacché in letteratura si trova scritto che, proprio a partire da quest'epoca, si diffonde il tipo di Ercole rappresentato come eroe pacifico, che regge un corno pоторio o i pomi delle Esperidi, il tipo del cosiddetto "Ercole in riposo"⁶⁰.

Ritornando al tipo dell'Ercole combattente si può ritenere che per secoli ci si attenne alla forma originaria o comunque non ci furono delle variazioni di rilievo tali da poter ottenere dei punti di riferimento per una cronologia la quale è stata comunque indicata grazie alla consultazione dell'opera di Giovanni Colonna⁶¹ nella quale si trova specificato che è difficile individuare un punto di partenza della bronzistica di piccole dimensioni dell'Italia centro-meridionale, la quale si può supporre sia fiorita nel V secolo a. C. dipendendo non solo dall'imitazione di modelli greci ed etruschi ma anche dalle tradizioni indigene, attive

⁵⁸ COLONNA 1970, pp. 129-130. La datazione risulta accettabile in quanto in letteratura si trova scritto che prima del V secolo a.C. Ercole è rappresentato giovane, nudo, stante, con clava ma senza leonté; oppure soltanto con l'arco o completamente armato. Dalla fine del VI secolo a.C. invece l'iconografia di Ercole presenta la leonté, che può essere appoggiata sull'avambraccio o aderente al corpo con la testa del leone messa a mò di copricapo di solito è imberbe e con la destra brandisce la clava: è il cosiddetto tipo dell'Ercole in assalto o "Ercole etrusco". SICHTERMANN 1960, p. 378; WALDE PSENNER 1983, pp. 87-88.

⁵⁹ CRISTOFANI 1968, p. 62.

⁶⁰ FOGOLARI 1952-1953, p. 300, n. 73, fig. 20; DI NIRO 1978, p. 68, n. 27, tav. XXIX; NASO 2003, p. 41, n. 62, tav. 23.

⁶¹ COLONNA 1970.

soprattutto nella coroplastica. Ciò che è stato appena ricordato è risultato quanto mai veritiero per il campione 2 e il campione 3 la cui datazione è stata difficile da stabilire nonostante i numerosi confronti trovati⁶² dai quali si deduce la notevole diffusione del tipo il cui modellato è sempre povero; si tende ad appiattire o ad arrotondare le figure per semplificare il tutto senza conseguentemente rendere esatta la muscolatura, a volte cadendo nella sproporzione. Si suppone una datazione che va dalla metà del IV sec. a.C. alla prima metà del III secolo a.C..

Per il campione 1 e il campione 7 si è supposta una datazione che può andare dalla fine del IV secolo a.C. agli inizi del III sec. a.C.: il primo è inserito nel gruppo «Avellino» per il quale si nota una lontana parentela con il Maestro B del gruppo «Bologna» (la cui produzione scende sicuramente nel IV secolo a.C.) caratterizzato da figure non molto slanciate, con ginocchia abbastanza esili in contrasto con un collo taurino. Per il secondo si è un po' incerti a causa delle gravi mutilazioni della statua⁶³.

I campioni C5 e C6 sono databili al III secolo a.C.; si nota infatti un fisico ben proporzionato, una forma sinusoidale e un buon inserimento nello spazio che deriva dall'acquisizione in Magna Græcia dell'insegnamento di Lisippo, mediato da Taranto⁶⁴.

La più recente tra le statue è considerata quella indicata come campione C8 il cui unico confronto finora trovato rimanda ad una statuetta in terracotta per l'acconciatura di tipo ellenistico che ha quindi portato a datare il bronzetto di Crotone al II secolo a.C.⁶⁵. Sempre nel corso dello stesso secolo si data la seconda statuetta, tra quelle esaminate, che rappresenta il tipo dell'offerente cioè il campione 11 poiché si è notata una somiglianza con due bronzetti vetuloniesi che le si avvicinano perché filiformi anche se presentano un differente panneggio e in più sono coronati⁶⁶.

Infine per il campione 12 non sono state finora trovate analogie con altri bronzetti per cui una datazione è difficile da proporre se non dopo una più estesa ricerca iconografica⁶⁷, che comunque in passato ha reso possibile stabilire si trattasse del tipo dell'Hermes nonostante i dubbi nutriti all'inizio.

⁶² Per il Campione 2 cfr.: FUHRMANN 1941, coll. 630-631, fig.123; MAETZKE 1957, p. 506, n. 33, fig. 30; *Arte e civiltà romana* 1964, p. 214, n. 320, tav. LXXX 164; ROLLAND 1965, pp. 64-65, n. 89; COLONNA 1970, n. 629, tav. CLIII; DI STEFANO 1975, p. 35, n. 57, tav. XV; CASSOLA- RUARO 1978, p. 17, n. 2 e p. 40, n. 25; DI NIRO 1978, p. 37, n. 11, tav. XII; WALDE PSENNER 1983, p. 80, nn. 54-55. Per il Campione 3 cfr.: FAIDER FEYDEMANN 1957, p. 53, n. 50, tav. XI.

⁶³ Per il Campione 1 cfr.: COLONNA 1970, pp. 181-182, n. 599, tav. CXLV. Per il Campione 7 cfr.: VAN GULIK 1940, p. 19, n. 33, tav. IV; ROLLAND 1965, p. 67, n. 96bis; COLONNA 1970, p. 187, n. 619.

⁶⁴ Per il Campione 5 cfr.: MAIURI 1926, p. 248, n. 1, fig. 2; *Arte e civiltà romana* 1964, I, tav. LXXXI, n. 168; COLONNA 1975, p. 175, tav. 25; CASSOLA- RUARO 1978, p. 28, n. 13. Per il Campione 6 cfr.: MONACO 1942, p. 527, tav. XXXVIII, nn. 1-2; CASSOLA RUARO 1978, p. 27, n. 12; WALDE PSENNER 1983, p. 81, n. 57.

⁶⁵ MOLLARD-BESQUES 1963, p. 20, tavv. 20a-c-e.

⁶⁶ CRISTOFANI 1968, p. 61.

⁶⁷ SIEBERT, in LIMC, V, 1, s.v. Hermes, p. 338, n. 621; Ibidem, 2, p. 250, tav. 621; Ibidem, 1, s.v. Hermes, p. 342, n. 672; Ibidem, 2, p. 254, n. 672

Terminati i confronti si è disegnata una linea temporale su base stilistica-tipologica per avere visibile in maniera veloce le eventuali affinità tra i dodici bronzetti (Figura 7).

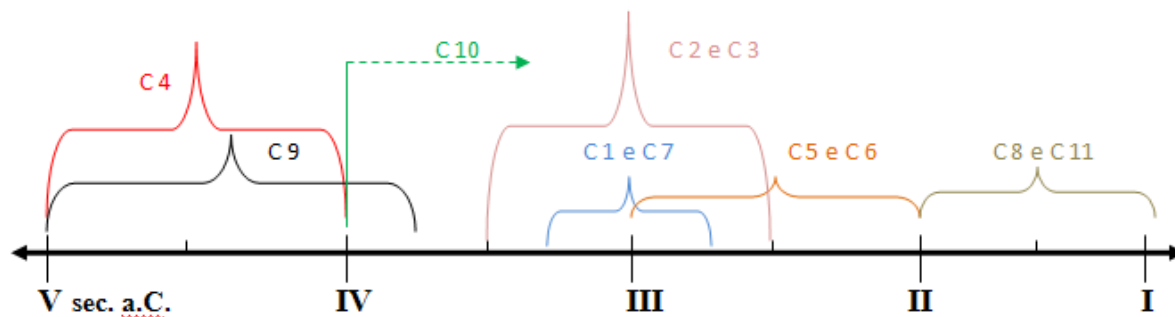


Figura 7 - Linea temporale su base stilistico-tipologica

3.1.5 Analisi LIBS

I campioni sono stati analizzati utilizzando la tecnica LIBS a doppio impulso. Si è proceduto con la calibrazione del macchinario ogni volta che si passava all'analisi del bronzetto successivo; l'energia rilasciata dal laser, operante sulla lunghezza d'onda fondamentale (1064nm), era intorno ai 60mJ in 8ns per ogni impulso. Le misure sono state eseguite utilizzando i due laser ritardati l'uno rispetto all'altro di 1 μ s, impostando un *gate* di acquisizione di 3 μ s e un ritardo di 1 μ s dal secondo impulso (Figura 8).

Per ogni statuetta sono state scelte da un minimo di 3 ad un massimo di 6 differenti zone di campionamento⁶⁸ a seconda delle condizioni dell'oggetto e su ognuna sono stati eseguiti 5 colpi successivi (ogni singolo colpo penetrava nel campione di circa 1÷2 μ m) che hanno restituito cinque differenti spettri che danno informazioni sulla patina e sul bulk.

Il passo successivo è stato quello di studiare i cinque spettri raccolti, mediati sulle diverse zone campionate, sotto il punto di vista qualitativo.

È stato trovato rame (Cu), stagno (Sn), piombo (Pb) e zinco (Zn), elementi caratteristici del bronzo cioè la lega principale usata per le statue in età sia greca che romana grazie alle sue proprietà fisiche e meccaniche⁶⁹; ferro (Fe), nichel (Ni), vanadio (V), bismuto (Bi), cromo (Cr), argento (Ag) e alluminio (Al), ovvero le eventuali impurezze; infine sono stati studiati gli andamenti di calcio (Ca), potassio (K), sodio (Na), manganese (Mn), silicio (Si), magnesio (Mg), bario (Ba) e titanio (Ti) per ricavare informazioni sulle patine superficiali.

⁶⁸ La composizione dei minerali infatti differisce all'interno di uno stesso giacimento così come uno stesso manufatto può presentare, in punti diversi, percentuali differenti dei vari elementi chimici. GIARDINO 1996, pagina 65.

⁶⁹ Adesso come nell'antichità, vengono impiegati non solo bronzi binari rame-stagno, ma bronzi più complessi contenenti anche sensibili quantità di piombo e di zinco. LEONI 1984, p. 43.



Figura 8 - Uno dei momenti di acquisizione degli spettri (Museo Archeologico Nazionale di Crotone)

Concentrandoci esclusivamente sul 5° colpo, è stato analizzato quantitativamente lo spettro associato; in particolare, è stata selezionata una riga di emissione opportuna per ogni elemento ritenuto significativo e presente nel plasma. La tabella riporta l'elenco degli elementi individuati con la rispettiva riga scelta per l'analisi (Tabella 1).

Elemento⁷⁰	Riga (nm)		Elemento	Riga (nm)
Mn	257.6		Cr	359.3
Fe	259.9		Pb	367.1
Mg	285.2		Sr	407.8
Si	288.1		V	438.5
Ni	300.2		Ba	455.4
Sn	303.4		Zn	481.0
Bi	306.8		Ca	534.9
Al	308.2		Na	media ⁷¹
Cu	312.6		Li	670.7
Ti	334.9		K	766.4
Ag	338.3			

Tabella 1

Una volta individuati gli elementi presenti, ci si è soffermati su 8 elementi ritenuti significativi per la comprensione della composizione della lega. Misurando le rispettive intensità di riga e avvalendosi del programma di analisi statistica STATISTICA 6.0 si è proceduto ad una loro suddivisione in insiemi rappresentativi. La tabella 2 presenta i valori di intensità ottenuti per le righe spettrali scelte in unità arbitrarie (Tabella 2).

⁷⁰ Per distinguere i diversi stati di ionizzazione dello stesso elemento si fa riferimento alla specie, cioè all'elemento con una determinata carica elettrica (0, ± 1 , ± 2 , ...); ad esempio Mg (I) e Mg (II) sono due distinte specie dello stesso elemento con carica rispettivamente 0 e +1.

⁷¹ Per le analisi è stata utilizzata la media del valore delle intensità di riga per il doppietto a 588.9 e 589.5 nm.

	Fe	Sn	Bi	Cu	Ag	Pb	V	Zn
C1	346	1137	0	963	3815	628	0	350
C2	137	1978	0	1811	1604	626	0	0
C3	354	1483	0	1041	1292	915	0	206
C4	736	1325	171	668	2481	1291	0	8263
C5	1110	3050	58	1655	1496	807	0	280
C6	228	2285	48	445	412	225	50	102
C7	256	4554	64	934	1482	397	0	363
C8	153	1289	0	503	1312	344	0	1125
C9	915	1751	0	1954	1804	128	0	13316
C10	0	3801	0	1810	1849	125	35	249
C11	109	1022	0	459	640	213	0	841
C12	174	1543	54	621	595	74	70	0

Tabella 2

Per la classificazione dei campioni è stata scelta l'analisi delle componenti principali (PCA). Secondo questo metodo, le principali variabili usate nella classificazione (nel nostro caso le intensità dei picchi degli 8 elementi considerati) sono ridotte al minimo numero di variabili significative e indipendenti, dette fattori (nel nostro caso 2). Ogni fattore corrisponde alla combinazione lineare dell'intensità di riga di tutti gli elementi considerati che massimizzano la varianza dei dati in un nuovo spazio di parametri così definito. Rappresentando in un grafico il fattore 1 rispetto al fattore 2 si ottiene la suddivisione dei campioni in 4 gruppi (Figura 9).

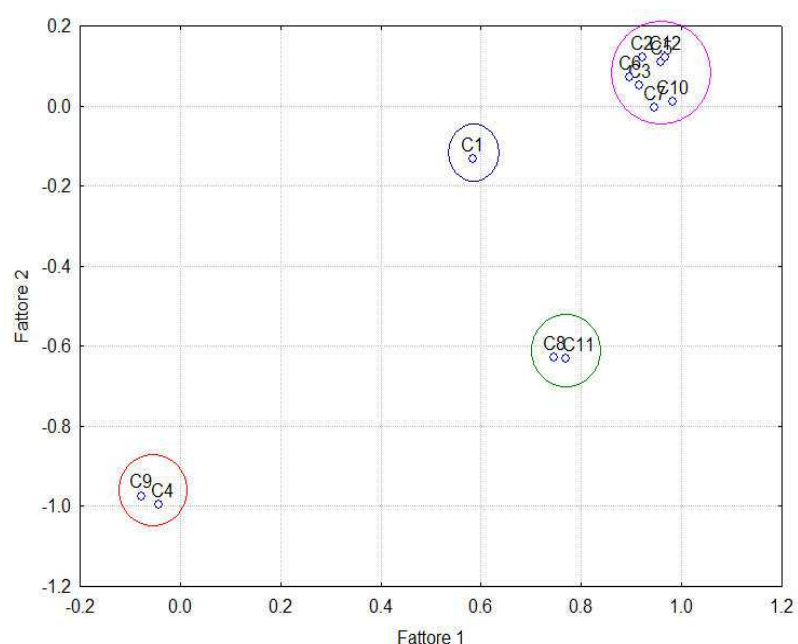


Figura 9 - Suddivisione dei campioni in quattro gruppi

Nella seguente tabella, invece, è riportata la descrizione di come i singoli elementi “pesino” nella composizione dei fattori.

	Fattore 1	Fattore 2
Fe	-0.532803	0.48447
Sn	1.974148	0.14019
Bi	-0.885459	0.63435
Cu	0.437847	0.38178
Ag	0.788854	-0.33198
Pb	-0.321467	0.38305
V	-0.888750	0.65564
Zn	-0.572369	-2.34748

Tabella 3

In particolare si evince che un Fattore 1 molto positivo è associato a righe di stagno più alte, mentre un Fattore 2 molto negativo corrisponde a picchi di zinco molto intensi. In base alla classificazione trovata, è possibile, perciò raggruppare le 12 statuine in 4 insiemi:

1. **C4, C9**
2. **C8, C11**
3. **C1**
4. **C2, C3, C5, C6, C7, C10, C12**

Per avere una stima della composizione, a cui i quattro gruppi trovati con l’analisi statistica si riferiscono, è stata eseguita un’analisi quantitativa su un campione rappresentativo per ogni insieme. In particolare, facendo riferimento all’elenco precedente, è stato scelto il campione C9 per il 1° gruppo, il campione C11 per il 2°, il campione C1 per il 3° e il campione C5 per il 4°. Per superare l’“effetto matrice” si è utilizzato il metodo CF-LIBS senza utilizzare le curve di calibrazione⁷²; è così possibile stimare un errore dell’ordine del percento per gli elementi maggioritari (che nelle leghe binarie scende anche al di sotto dell’1%), mentre per gli elementi in traccia l’errore stimato risulta maggiore (dell’ordine del 10% in alcuni casi). Sono riportati i risultati ottenuti sugli spettri dei quattro campioni di riferimento (Tabella 4).

%	Fe	Sn	Bi	Cu	Ag	Pb	V	Zn
C1	1.5	7	0	63	1.5	27	<0.1	0.1
C5	3	15	<0.1	53	0.2	28	0	0.2
C9	5	5	0	54	0.5	20	0	15
C11	3	12	0	66	0.2	17	0	2

Tabella 4

⁷² Per “effetto matrice” si intende la forte dipendenza degli spettri dalle variazioni nella composizione chimica della matrice di analisi. Tipicamente il problema viene risolto adottando curve di calibrazione che però spesso richiedono conoscenza pregressa del materiale. Per il metodo, proposto dal gruppo di Spettroscopia Laser Applicata dell’ex-istituto IPCF del CNR di Pisa, cfr. AA.VV. 1999. Per i parametri teorici riportati in letteratura cfr. AA.VV. 2006.

3.1.6 Risultati ottenuti

Per tutti i campioni sia lo stagno sia il rame tendono a salire dopo il primo colpo, ma in modo diverso (Figura 10). Lo stagno presenta un'intensità quasi costante. Il rame ha un andamento crescente entro i primi 4 o 5 colpi (questo potrebbe essere sintomatico di un fenomeno di decuprificazione, caratterizzato dalla presenza di strati ricchi di stagno in superficie, ma poveri di rame).

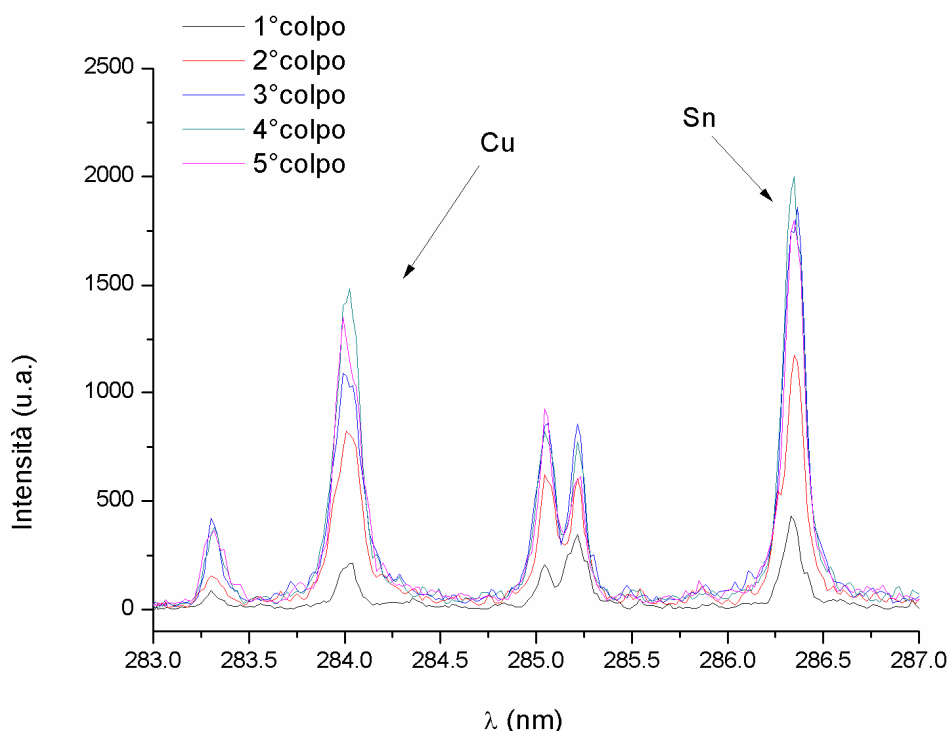


Figura 10 - Sovrapposizione degli spettri relativi ai primi 5 colpi (Campione 10)

Il piombo, elemento che veniva aggiunto appositamente per ottenere bronzi con buona fusibilità abbassandone il punto di fusione, presenta un andamento crescente dal primo al quinto colpo, ma, in ogni caso, come è noto, questo elemento fornisce informazioni meno significative per la sua tendenza alla segregazione⁷³.

Le intensità dei picchi di zinco mostrano un comportamento simile a quelle del bario, diminuendo mano a mano che si scende in profondità (Figura 11), tranne in due casi (C4 e C9) dove raggiungono il massimo negli ultimi 2 colpi (Figura 12).

⁷³ LEONI 1984, pp. 46, 92; HEALY 1993, p. 288. Il piombo infatti non entra in soluzione in queste leghe, ma rimane nella matrice come fase separata in forma più o meno suddivisa. *Il rame e le sue leghe*, p. 114

La presenza di tale elemento in superficie potrebbe essere dovuta al suo utilizzo come disossidante oppure potrebbe essere una semplice impurezza; nel caso dei campioni C4 e C9, tuttavia, l'intensità risulta abbastanza elevata.

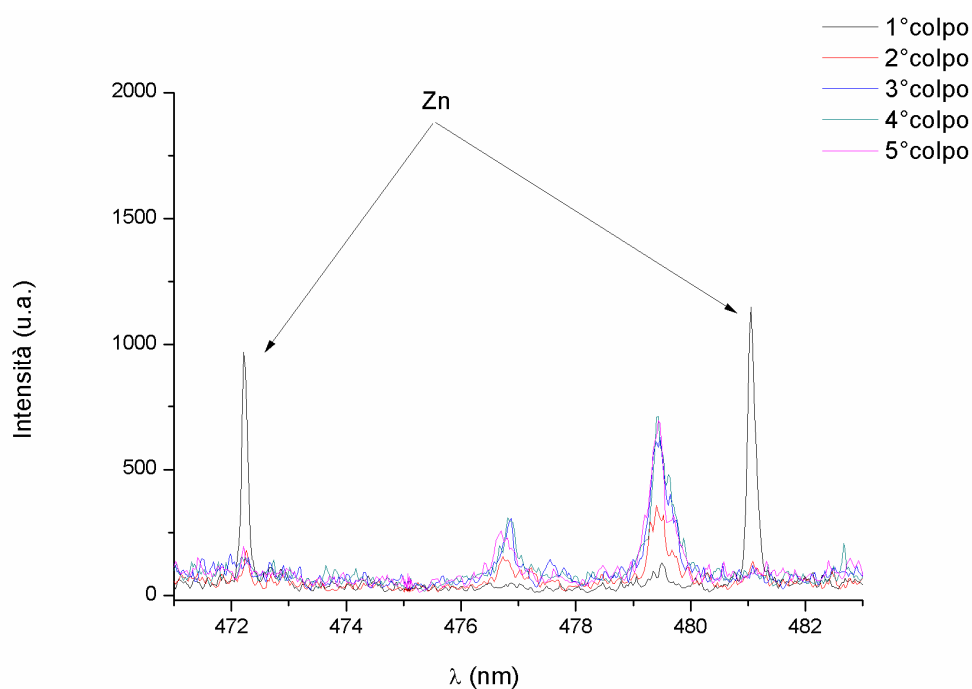


Figura 11 - Sovrapposizione degli spettri relativi ai primi 5 colpi (Campione 2)

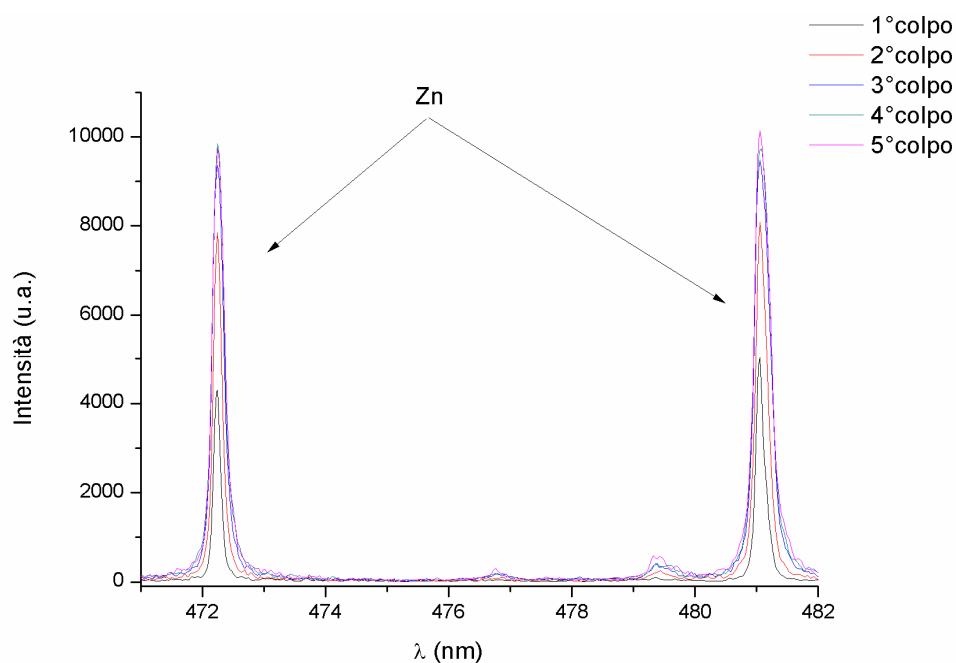


Figura 12 - Sovrapposizione degli spettri relativi ai primi 5 colpi (Campione 9)

L'argento viene fatto risalire all'elemento principale della lega, il rame, che conserva sempre una piccola percentuale di impurità sia che si tratti di quello allo stato nativo sia che si tratti di quello ottenuto per mezzo di fusione (Figura 13).

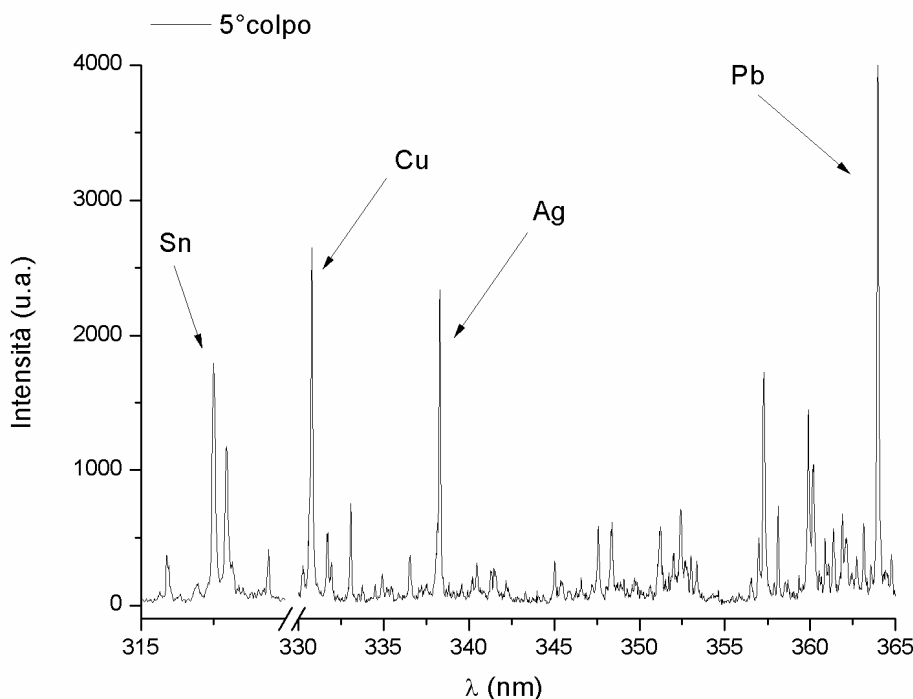


Figura 13 - Intervallo di spettro LIBS (Campione 1)

È risultata subito evidente la presenza anomala di picchi di cromo (Figura 14) che in tutti i campioni risultano più intensi nei primi colpi. Questo può essere interpretato come la presenza di una patinatura artificiale⁷⁴ eseguita probabilmente in fase di restauro per preservare gli oggetti (potrebbe trattarsi di una pasta di ossido di cromo utilizzata per pulire e brunire i bronzi, ipotesi avvalorata anche dal colore particolarmente scuro dei bronzetti)⁷⁵.

Lo spessore è variabile: in alcuni (C6 e C12) sparisce dopo il primo colpo, in altri (C5, C8 e C9) perdura anche nel secondo mentre in altri ancora tende a zero entro i cinque colpi. Solo in due casi (C1 e C2) risulta persistente. Questo diverso comportamento potrebbe essere indizio di un differente trattamento subito dalle statuette.

⁷⁴ In nessuna classe di materiali come nei metalli la definizione di patina appare ambigua, anche per la difficoltà di distinguere spesso le patine artificiali da quelle naturali. Difatti, in molti casi, entrambe sono il risultato di medesime alterazioni chimiche. BORRELLI 2005, p. 67. Per **patine** si intende lo strato eterogeneo che si forma spontaneamente; dipende dal tipo di metallo o lega costituente il manufatto e dalla tecnologia impiegata per la sua realizzazione come dall'ambiente in cui il manufatto stesso si è trovato esposto. La **patinatura** può anche essere effettuata artificialmente a scopo di finitura superficiale ed ornamentale così come a scopo fraudolento. LEONI 1984, p. 81.

⁷⁵ Come è noto, il cromo è utilizzato nei rivestimenti protettivi degli oggetti metallici, ed è preferibile alla nichelatura per la maggiore resistenza degli oggetti alla corrosione.

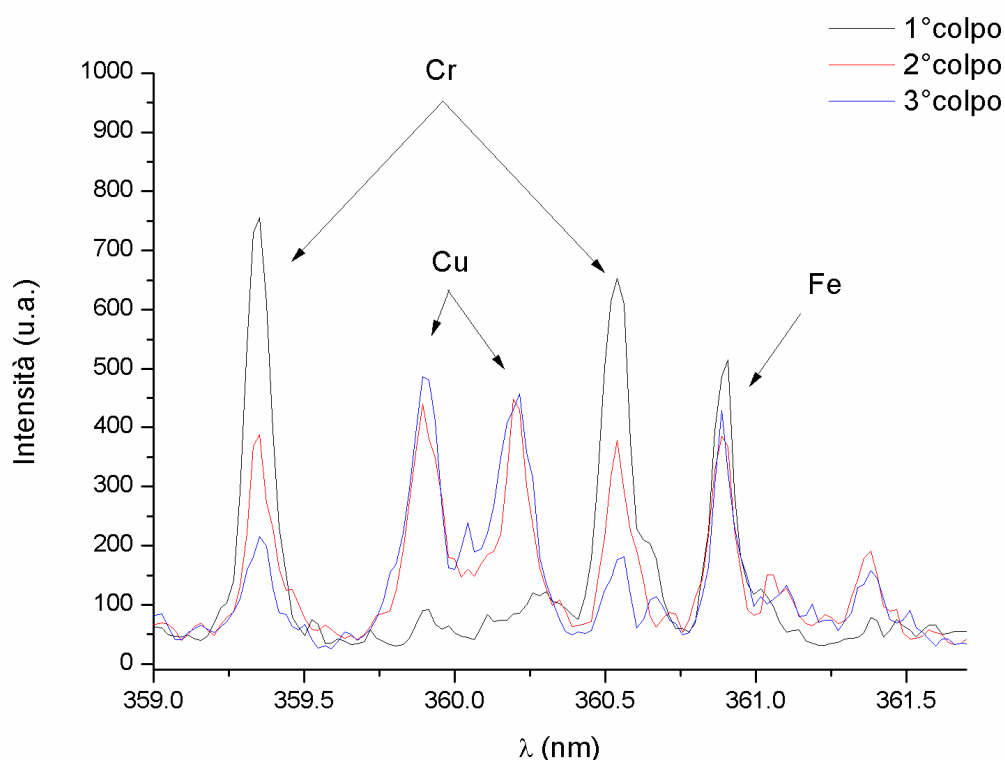


Figura 14 - Sovrapposizione degli spettri relativi ai primi 3 colpi (Campione 5)

Il contenuto di ferro presenta un andamento altalenante: quando è presente al quarto e al quinto colpo si può pensare ad un'impurezza presente nel minerale di rame, quando in superficie lo si può attribuire alla vicinanza in giacitura di qualche oggetto in ferro o alla formazione di prodotti di corrosione. Inoltre, il ferro osservato nei manufatti bronzei può a volte essere connesso anche con le sostanze fluidificanti⁷⁶ oltre che con il minerale di base. Ad esempio, se la ganga è costituita da composti silicei si uniscono composti di manganese o di ferro, in talune condizioni una parte di questo ferro viene ridotto a forma metallica e passa nel rame.

I picchi di potassio, sodio, calcio, stronzio, magnesio, alluminio e titanio presentano impercettibili variazioni o tendono a scendere dal primo al quinto colpo. Il litio, invece, è presente quasi esclusivamente solo nel primo colpo. Infine, sono rilevabili tracce di vanadio in tre bronzi (C6, C10 e C12) e di bismuto in C4, C5, C6, C7, C9 e C12.

⁷⁶ Sostanze scelte in base alla natura della ganga che, legandosi ai componenti indesiderati, permettono di eliminarli nella scoria. GIARDINO 1996, p. 61.

3.2 Il Cratere di Trebenište

Il Cratere oggetto dello studio fa parte della grande quantità di reperti ritrovati, a partire dal 1918 fino agli anni Settanta, nella necropoli di Trebenište, vicino l'odierna Ohrid, un villaggio nell'attuale Repubblica di Macedonia (Figura 15).

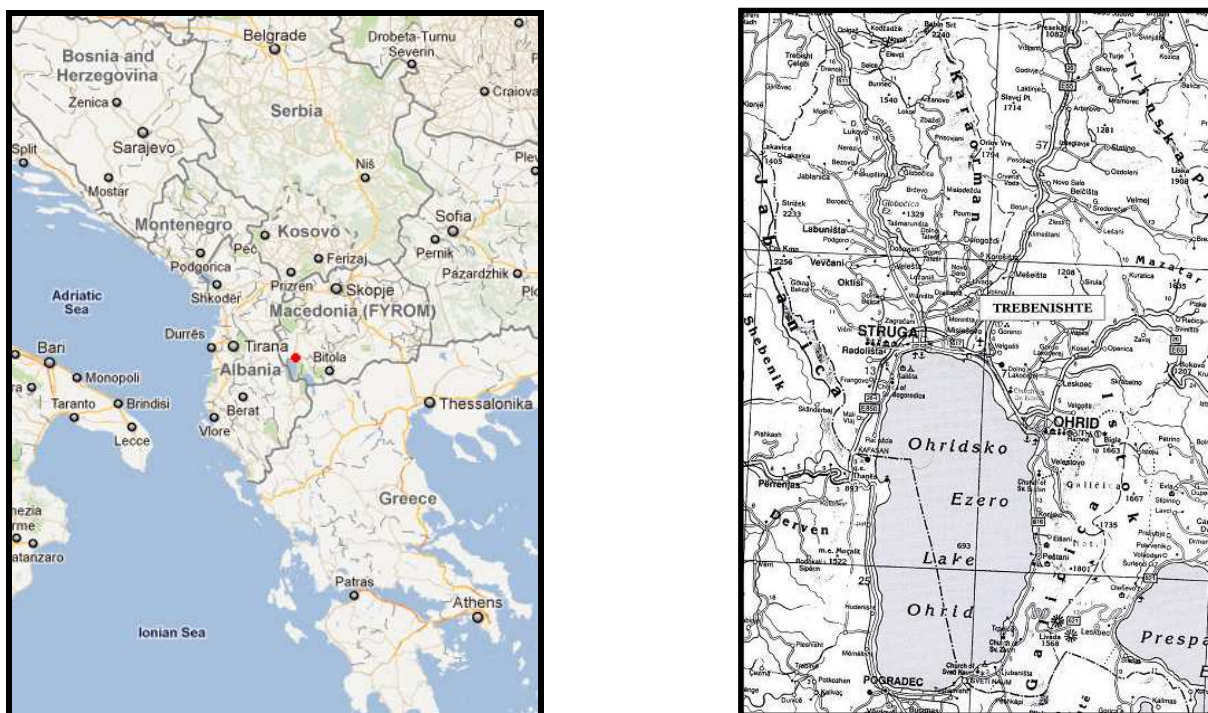


Figura 15 - Indicazione geografica del sito (punto rosso) in Macedonia (a sinistra) e mappa della zona circostante Trebenište (a destra)

3.2.1 Storia delle ricerche e contesto del rinvenimento

Il sito di Trebenište fu scoperto per caso da soldati bulgari nel 1918 che trovarono sette tombe con ricchi corredi; a guerra finita si programmò una campagna più approfondita guidata da Nikola Vulić che, dal 1930 al 1934, portò alla luce altre sepolture, tra le quali la numero VIII dalla quale proviene il cratere.

Negli anni '50, in seguito al ritrovamento di ulteriori tombe, si decise di suddividerle in 3 gruppi: il Gruppo A comprende le prime otto tombe (le sette scoperte nel 1918 più la prima scoperta nel 1930), il Gruppo B le altre cinque ricche sepolture situate ad ovest delle precedenti e il Gruppo C le tombe più modeste⁷⁷.

Le tombe principesche (I-XIII)⁷⁸ sono costituite da grandi fosse rettangolari con il fondo di terra battuta ricoperto di ghiaia. Forse ricoperte con assi di legno, sassi e ghiaia, presentavano

⁷⁷ Per maggiori informazioni sulla storia delle campagne di scavo cfr. STIBBE 2003, pp. 13-54.

⁷⁸ La numerazione segue quella adottata nella prima campagna di scavi effettuata nel 1918. STIBBE 2003, p. 33.

al di sopra una costruzione rettangolare in pietra a sua volta ricoperta di terra anche se non si è certi che vi fossero dei tumuli. Il corredo è composto di preziosi oggetti rituali (maschere, guanti, sandali, applicazioni, fasce e rosette in oro) e vasi di importazione in bronzo e in vetro, insieme a gioielli, elmi, scudi, spade, vasellame ceramico e ambre. Mentre queste sono databili verso la fine del VI a.C., quelle più modeste attorno al V e al IV secolo. Il Museo Nazionale di Belgrado custodisce i materiali delle tombe VIII, IX, X, XII e XIII⁷⁹.

La tomba VIII (Figura 16), scoperta nel 1931, conteneva questo singolare vaso con tripode oggi al Museo Nazionale di Belgrado (vedi scheda 13)⁸⁰. Ad un primo sguardo sembrava il gemello del cratere a volute ritrovato nella tomba I, con l'unica differenza di avere cavalieri invece che mucche sul collo; un esame più attento ha mostrato invece le differenze stilistiche e di esecuzione. Il personaggio sepolto nella tomba era di alto rango, certamente un guerriero, a giudicare da alcuni oggetti che dovevano accompagnarlo nell'aldilà (elmo a calotta tipico dei guerrieri illirici del VI secolo a.C.; sandali in oro; due alti bicchieri; un *rhyton* d'argento).

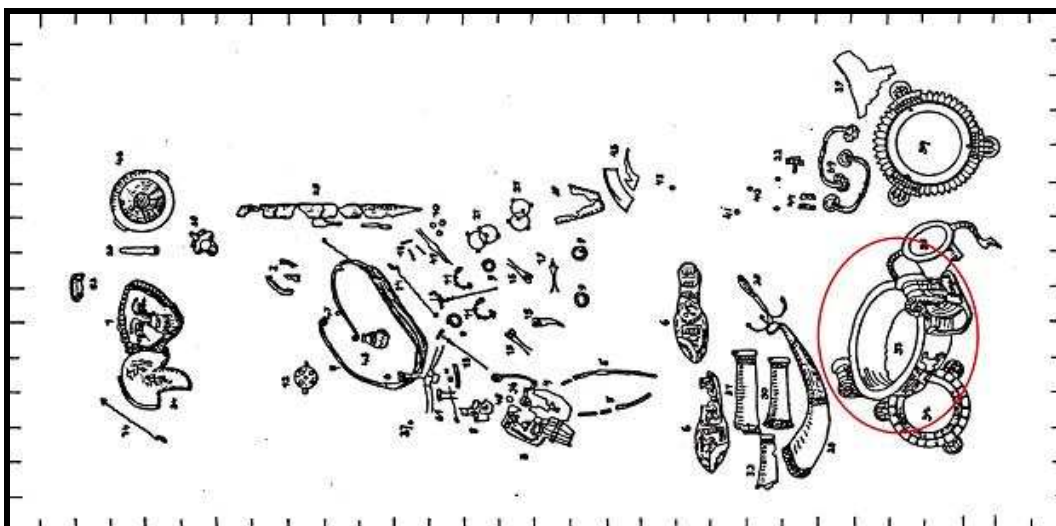


Figura 16 - Tomba VIII (Cfr. Vulić 1932, 4, fig. 3)

Il cratere giunse in Italia nel 2007 in occasione della mostra “Balkani. Antiche civiltà tra il Danubio e l’Adriatico” organizzata ad Adria ed è stato oggetto di studio e restauro. Era in precarie condizioni di conservazione e presentava problemi strutturali derivati dalla natura, ormai obsoleta, del supporto sul quale erano stati collocati i frammenti originali. Dopo attenti studi e indagini scientifiche il cratere ed altri reperti, tutti databili ad un periodo compreso tra il VI e il V secolo a.C., sono stati esposti nel Palazzo del Quirinale in occasione della mostra “L’Italia e il restauro del ‘Magnifico Cratere’. Capolavori del Museo Nazionale di Belgrado” tenutasi dal 10 dicembre 2010 al 6 febbraio 2011 a Roma.

⁷⁹ PALAVESTRA 2010, p. 34.

⁸⁰ Per una descrizione dettagliata del cratere cfr. KRSTIĆ 2010; BOTTINI 2010; ANGELINI-COLACICCHI 2010.

Scheda 13



Cratere di Trebenište

Collocazione: Museo Nazionale di Belgrado. Reg. n. 174/l, 174a/l

Provenienza: Trebenište, tomba VIII

Dimensioni: h. 81,5 cm; diametro 44,5 cm

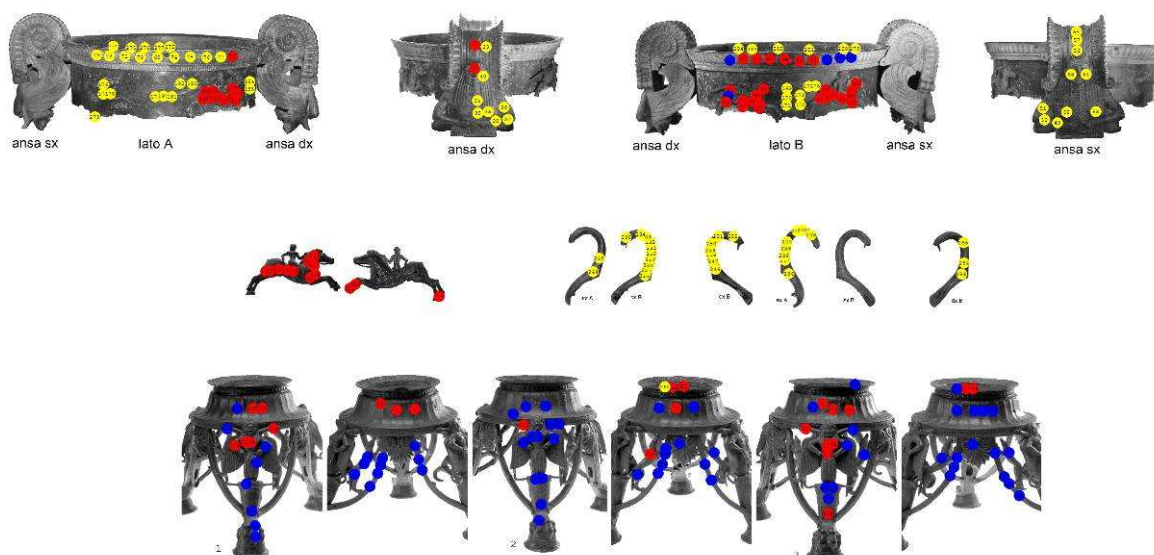
Altri dati: bronzo; fusione piena con metodo indiretto per le applicazioni decorative, le anse e il treppiede in seguito assemblate tra loro e al vaso mediante perni ribattuti; lamina sbalzata per il corpo

Descrizione: Il cratere, per il quale il tempo non è stato clemente (la sezione centrale infatti si è quasi del tutto sbriciolata), ha forma globulare; collo cilindrico; fondo ad anello ed è munito di due anse costituite da volute ioniche al centro delle quali è raffigurato un busto di gorgone fiancheggiato da due serpi. Il collo è decorato da quattro cavalli con i rispettivi cavalieri voltati verso destra, eseguiti a parte in rilievo e poi applicati al fondo del collo. I dettagli sono eseguiti ad incisione. È posto su un tripode composto di tre zampe ferine sulle quali poggiano tre gorgoni alate con coppie di serpi ai lati; su queste insiste a sua volta un piedistallo a forma troncoconica sostenuto da sei staffe diagonali sulle quali sono fissate tre coppie di cani (a destra) e volpi (a sinistra), mentre nel punto di congiunzione delle staffe col piedistallo è inserita una palmetta a otto foglie.

Come si presenta:

- pressoché integri il piede con l'*hypokrateridion*, l'orlo, il collo con i fregi di cavalieri e le due anse
- il corpo è andato in gran parte perduto. Sono rimasti soltanto alcuni frammenti di cui pochi incisi, che probabilmente appartenevano alla fascia decorata della spalla
- pochi sono i particolari ornamentali mancanti (una delle volpi delle zampe; la coda di due cavalli e il serpente di una delle anse)

Punti di analisi XRF:



Punti di analisi LIBS: Vedi legenda Figura 24

3.2.2 Progetto di restauro

Il cratere fu sottoposto a un primo intervento di ricomposizione in gesso; quando è stato preso in consegna per l'attuale intervento di restauro si presentava invece ricomposto su una forma in poliestere realizzata intorno agli anni '60. Dopo anni di lavori si è potuta ristabilire con maggiore precisione la forma originale, creando una nuova sezione centrale su cui sono stati innestati i pezzi rimanenti; la resina prescelta per il nuovo supporto è opaca alla luce ed è stata già colorata in pasta e successivamente accordata cromaticamente alla patina del bronzo utilizzando colori acrilici applicati a spruzzo.

Per ottenere informazioni sulla tecnica di fabbricazione del cratere risulta imprescindibile conoscere la composizione delle leghe. Tale studio è stato condotto ricorrendo all'utilizzo della tecnica XRF, grazie alla quale è stata effettuata una prima prospezione generale rigorosamente non-distruttiva che ha interessato solo la superficie e che ha dato informazioni sugli elementi minori, e della tecnica LIBS, grazie alla quale invece si sono potute eseguire misure in profondità, superando per quanto possibile lo strato di corrosione superficiale, e che ha fornito dati sugli alliganti principali.

Sono state inoltre condotte analisi sulle terre di fusione per determinarne la provenienza e convalidare la pertinenza della parte superiore con quella inferiore. Si può adesso affermare che il cratere è una realizzazione greca, probabilmente importato dalla Grecia stessa; la presenza della biotite e di inclusioni di anfibolo è compatibile con una provenienza dall'isola di Egina. Secondo alcuni studiosi questi due minerali erano già attestati sulle ceramiche dell'Età del Bronzo importate da Egina nei Balcani. Infine l'ipotesi di un collegamento del cratere con l'isola è rafforzata dall'attestazione dell'esistenza di officine di lavorazione del bronzo nell'isola nei secoli VI e V a.C.. L'associazione tra il cratere e l'isola è dunque un indizio molto importante per capire i rapporti tra il mondo greco arcaico e l'intera area balcanica⁸¹.

A conclusione dell'intervento di restauro si sono adoperate tecniche di grafica tridimensionale per simulare le possibili dimensioni del vaso e coordinarsi più facilmente con il Museo di Belgrado. L'eccezionalità artistica del vaso, importante documento della toreutica greca arcaica, è incrementata dalla presenza del treppiede, *unicum* non riscontrabile altrove, ma i confronti sono stati effettuati con reperti simili che non presentano questa peculiarità: il vaso

⁸¹ LOMBARDI 2010.

proveniente dalla tomba I della medesima necropoli (Museo Archeologico Nazionale di Sofia) e il più noto “Cratere di Vix” (Musée du Châtillonnais di Châtillon-sur-Seine)⁸².

3.2.3 *Analisi XRF*

Le misure di fluorescenza a raggi X (Figura 17) sono state eseguite senza abraderne la patina con limiti di rilevabilità di alcune decine di mg/kg per argento, stagno, antimonio e di alcune centinaia di mg/kg per il piombo. Gli elementi rilevati ovvero ferro (Fe), cobalto (Co), rame (Cu), arsenico (As), argento (Ag), stagno (Sn), antimonio (Sb) e piombo (Pb) sono espressi in termini di *concentrazione apparente*, grandezza usata al posto della concentrazione vera per indicare che, a rigore, non si tratta di un’analisi quantitativa perché ignora l’effetto della corrosione superficiale, effetto piuttosto evidente sul reperto in questione e che influenza particolarmente la misura dello Sn e del Pb.



**Figura 17 - Strumento XRF portatile usato per le analisi
(foto A. Danesi)**

È risultato subito evidente un notevole arricchimento superficiale in Sn, in tutte le parti del cratere, spiegabile come effetto dovuto a corrosione profonda che ha determinato la rimozione selettiva del rame oppure come effetto di arricchimento superficiale (per esempio per segregazione inversa) voluto di proposito dall’artigiano per ottenere un particolare effetto⁸³.

⁸² GAMBARDELLA-DANESI 2010.

⁸³ MEEKS 1993.

La forte correlazione positiva che si osserva fra Sn e Pb sembrerebbe avvalorare la prima ipotesi. Una seconda evidenza immediata riguarda il Co che compare solo nelle lamine; questo fatto ha portato al riconoscimento di 4 frammenti in lamina non pertinenti al cratere che sono stati quindi esclusi dalla nuova ricostruzione della vasca. Tra i frammenti della vasca riconosciuti come originali sono state ritrovate delle connessioni che ricompongono un grande frammento da cui è stato possibile individuare parzialmente il profilo della parte inferiore della vasca.

Per eliminare, almeno in parte, gli effetti delle correlazioni e permettere una migliore discriminazione fra le parti costitutive, si sono considerati i rapporti delle concentrazioni apparenti. Le seguenti figure (Figura 18, Figura 19, Figura 20) mostrano rispettivamente i diagrammi dei rapporti fra le concentrazioni apparenti Ag/Sn-Pb/Sn, Sb/Sn-Pb/Sn e Ag/Sn-Sb/Sn; da notare che le tre coppie di variabili forniscono fondamentalmente la stessa differenziazione fra le leghe; a questa si deve aggiungere quella costituita dal Co che, come suddetto, è presente soltanto nella lamina originale.

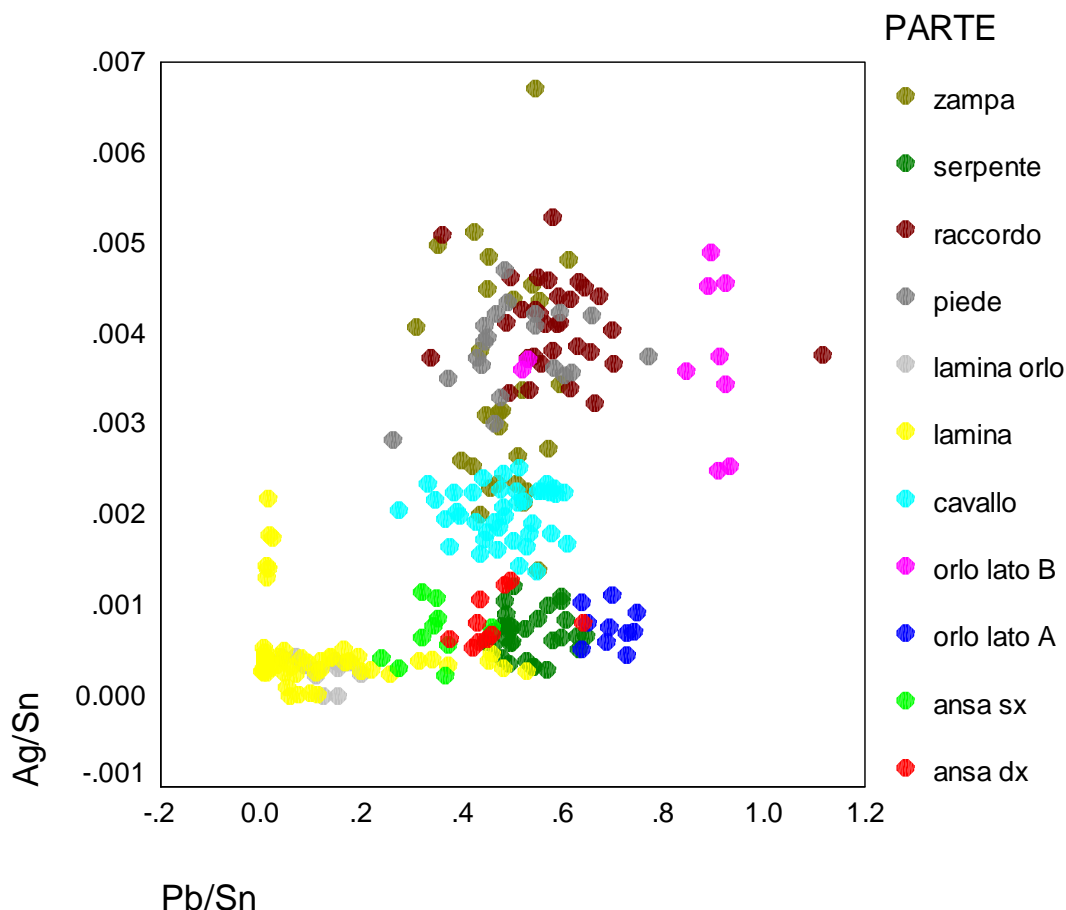


Figura 18 - XRF: diagramma dei rapporti delle concentrazioni apparenti Ag/Sn - Pb/Sn

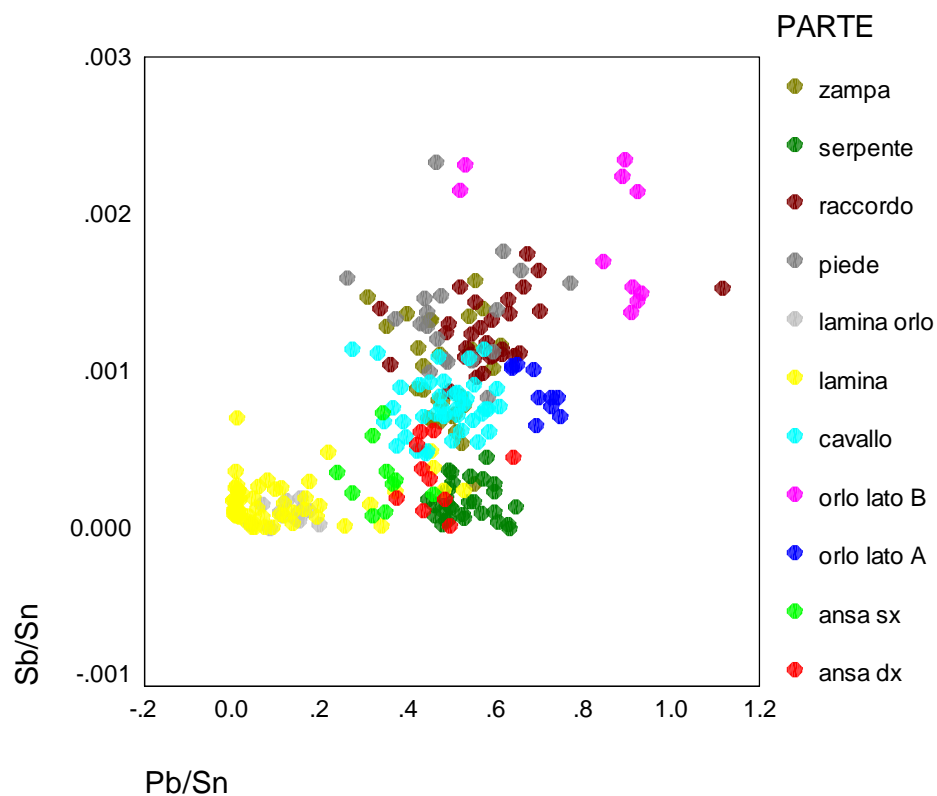


Figura 19 - XRF: diagramma dei rapporti delle concentrazioni apparenti Sb/Sn - Pb/Sn

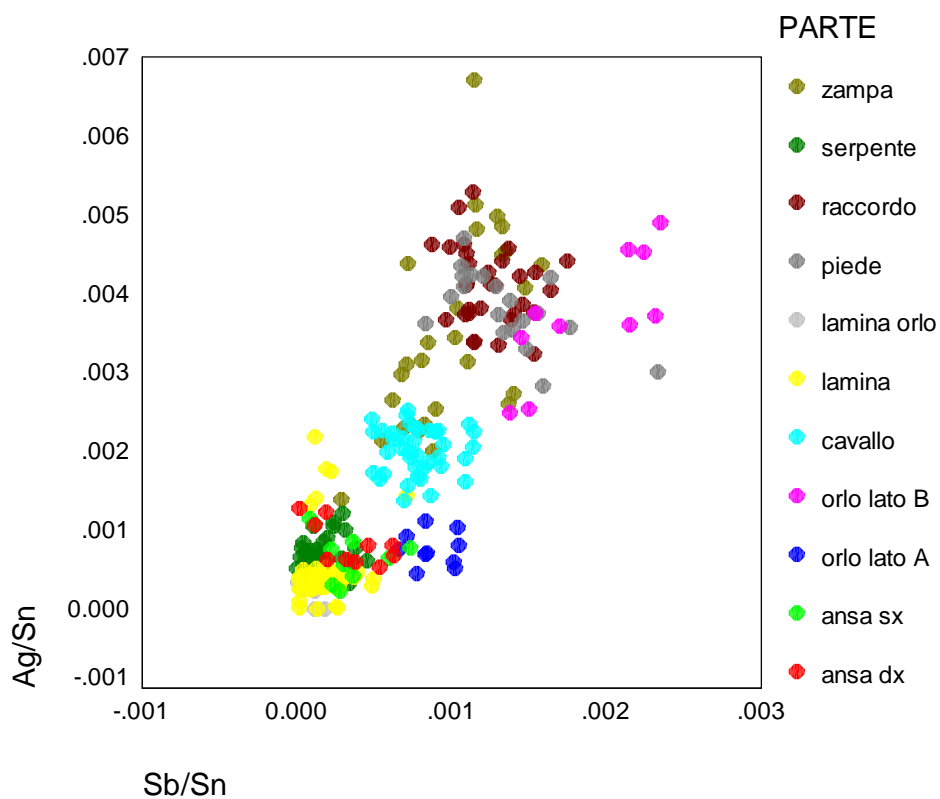


Figura 20 - XRF: diagramma dei rapporti delle concentrazioni apparenti Ag/Sn - Sb/Sn

La presenza di piombo nella lega è volontaria e di solito varia in base alle conoscenze metallurgiche del fonditore che lo aggiungeva per “variare” la lega in termini di fluidibilità. Ponendo la nostra attenzione a questo elemento è stato possibile individuare due diversi tipi di leghe per i frammenti analizzati:

- la lamina, che presenta un basso contenuto di piombo, coerente con le informazioni sulle leghe di rame sottoposte a lavorazione meccanica reperibili in letteratura⁸⁴. La lamina vicina all’orlo, che è più spessa ed ha presumibilmente ricevuto minore lavorazione meccanica, mostra un contenuto di Pb mediamente più alto rispetto ad altre parti. Gli elementi minori (Co, Ag e Sb) sono invece in relazione con il diverso grado di raffinazione dei metalli grezzi e con la provenienza dei minerali
- le parti fuse, con un alto contenuto di piombo. Queste si raggruppano ulteriormente in base alla posizione nel manufatto rendendo possibile distinguere tre gruppi: il tripode, le parti superiori e le parti applicate. Per quanto concerne i due mezzi orli c’è da osservare che la dispersione dei punti rispecchia lo stato di conservazione: la parte lato A mostra una situazione più omogenea (gruppo di punti più raccolto); la parte lato B mostra situazioni diverse, conservata al centro e corrosa verso le anse (gruppo di punti più disperso).

3.2.4 *Analisi LIBS*

Sono state eseguite anche analisi di spettroscopia atomica di plasma con lo strumento Modì (Figura 21) che, rispetto alla precedente tecnica, offre il vantaggio di poter effettuare misure al di sotto dello strato di corrosione senza dover rimuovere la patina; inoltre, è possibile misurare quantitativamente anche gli elementi più leggeri, che di solito non sono accessibili con la fluorescenza a raggi X.



Figura 21 - Misure LIBS sul tripode, eseguite con il braccio snodabile esterno

⁸⁴ CRADDOCK 1985; BOURGARIT-MILLE 2003.



Figura 22 - Misure LIBS sul cavallo, eseguite all'interno della camera di Modi

Per gli oggetti più piccoli, invece, è stato possibile utilizzare una camera sperimentale inserita all'interno dello strumento (Figura 22).

L'energia rilasciata su ogni campione dal laser operante sulla lunghezza d'onda fondamentale (1064nm) era intorno ai 60mJ in 8ns per ogni impulso; in queste condizioni ogni singolo colpo penetra per circa 50 μm al di sotto della superficie del campione.

Gli spettri raccolti, uno per ogni acquisizione, sono stati studiati quantitativamente per poter ottenere dati utili alla determinazione della composizione della lega originaria, sotto lo strato di corrosione. Osservando la successiva figura (Figura 23) è evidente la diminuzione della concentrazione di stagno dai valori superficiali, così come risultava dalle analisi in fluorescenza, fino a stabilizzarsi su un valore che corrisponde a quello della lega originaria. Nelle tre zone di analisi si nota il diverso spessore dello strato di corrosione che, almeno in un caso (punti rossi), non viene del tutto attraversato dal laser nel corso della misura.

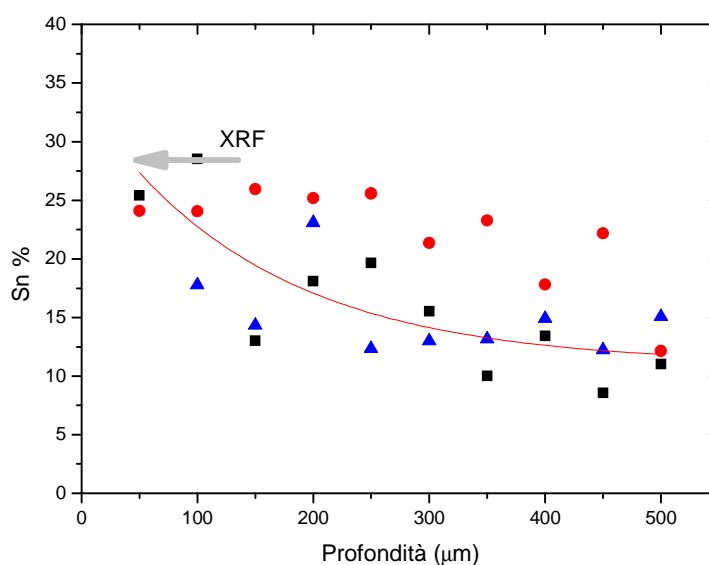


Figura 23 - Andamento in profondità della concentrazione di Sn su tre punti di analisi del cavallo

Utilizzando questa procedura è stato possibile inoltre ricostruire la composizione della lega originaria utilizzata per i cavalli della decorazione, come riportato di seguito (Tabella 5) i valori e le relative deviazioni si riferiscono a una media su tre punti di misura distinti.

	Cu	Sn	Pb
Cavallo	82.7 %	12.8 %	4.5 %

Tabella 5

3.2.5 Risultati ottenuti

I dati ottenuti con la tecnica LIBS indicano che il bronzo usato nelle diverse fasi di fusione è stato probabilmente alligato con le stesse proporzioni e che il piombo è evidentemente intenzionale; queste considerazioni, insieme alle buone condizioni di conservazione del cavallo, permettono di assumere la sua composizione (Sn 12.8%, Pb 4.5%, Cu 82.7%) come riferimento per tutte le parti di fusione. Inoltre è ormai possibile affermare che i ribattini sono di bronzo (e non di rame) e che quelli con diametro maggiore (le due riparazioni dell'ansa destra, il rivetto centrale dell'orlo lato B, il rivetto centrale dell'orlo lato A, i due rivetti delle zampe) hanno il Pb più alto (Figura 24). Una possibile spiegazione è che in fase di fabbricazione possano aver subito minor lavorazione meccanica.

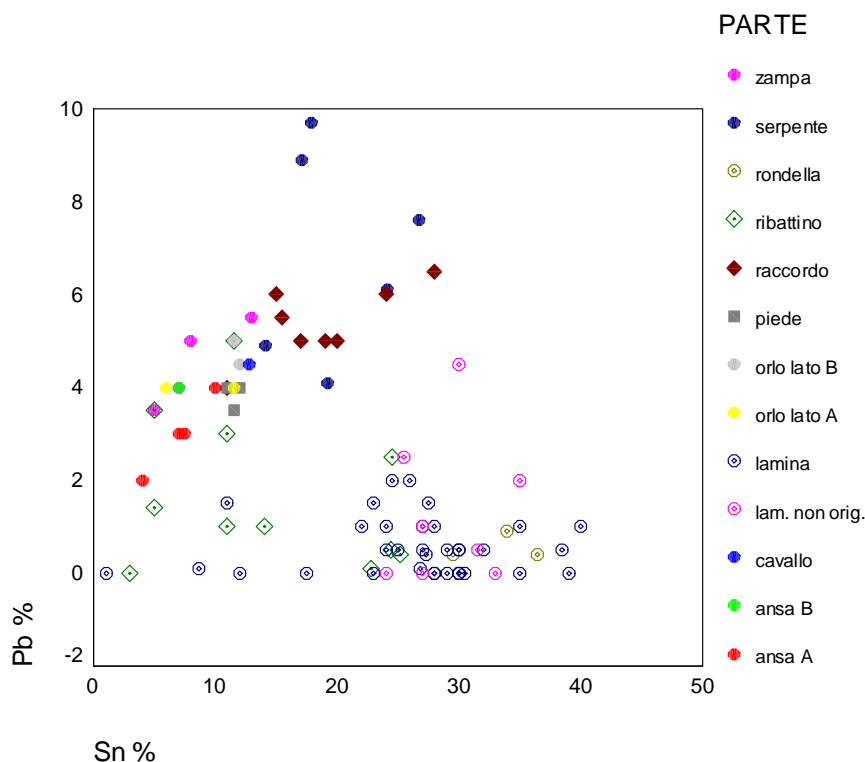


Figura 24 - LIBS: diagramma delle concentrazioni Sn-Pb per tutte le parti del cratere

La concentrazione del Piombo nei frammenti va diminuendo dal 2% a zero (sotto il limite di rilevabilità) dall'alto verso il basso del cratere; questo dato conferma la diversa quantità di lavoro meccanico che le parti basse possono aver ricevuto rispetto alle alte. Infine la concentrazione probabile di Sn è quella misurata con la LIBS sulla lamina dell'orlo (11% Sn). I dati XRF mostrano, invece, che i componenti minori della lega (Ag e Sb) sono validi markers fra le parti costitutive. I gruppi sono così costituiti:

- le anse, i serpenti e l'orlo A, caratterizzati da valori relativamente bassi di Ag
- i cavalli, caratterizzati da valori intermedi di Ag
- il piede, le zampe e i raccordi, caratterizzati da valori relativamente alti di Ag; al gruppo si unisce, sia pure in posizione marginale, anche l'orlo B. Eccezione è dunque l'orlo del lato B che finisce insieme alle parti inferiori e la posizione marginale della zampa 3, che sconfina nel gruppo dei cavalli

Le informazioni ottenute da entrambe le tecniche avvalorano l'ipotesi che le parti lavorate meccanicamente (lamina, ribattini e rondelle), con contenuto di Pb più basso rispetto alle parti di fusione, sono state lavorate meccanicamente. Infine, mostrando la presenza di Co nelle lamine è stato, come già ricordato, possibile identificare quattro frammenti non pertinenti al cratere (10, 11, 13, 17).

3.3 *Denarii repubblicani*

Come terzo caso studio sono qui presentati i risultati delle misure, effettuate presso il “Monetiere” di Firenze che ospita una delle più grandi collezioni di monete antiche d’Europa, eseguite su una vasta collezione di *denarii* romani d’argento di età repubblicana, di un’età compresa entro due secoli di storia.

3.3.1 *Prima del denaro*

La moneta⁸⁵ è, da sempre, l’espressione del potere di uno stato che con essa controlla la ricchezza circolante definendone il valore. In antichità questo valore, di norma, era riferito direttamente al peso e al metallo utilizzato.

A Roma l’uso della moneta si diffuse relativamente tardi rispetto alle altre civiltà mediterranee ed inizialmente consisteva prevalentemente in pezzi di bronzo, essendo l’argento scarso nell’Italia centrale. Questi “mezzi di scambio” diffusi nell’area, alternativi al bestiame (*pecus* = pecunia), potevano essere utilizzati per pagare le multe, come ricordano Gellio (*Noctes Atticae*, XI, 2) e Festo (*De sign. verb.*, p. 220) riferendosi alle Leggi del 454 a.C. e 452 a.C. che fissavano anche il corrispondente valore in metallo di una pecora o un bue. Il valore era di 10 assi per una pecora e di 100 assi per un bue, intendendo però con il termine “asse” un’unità di peso e non di valore. Nel 430 a.C. la *Lex Iulia-Papiria* stabilì definitivamente che i pagamenti andassero fatti esclusivamente in rame⁸⁶.

Si può quindi identificare nel V secolo a.C. il passaggio verso le prime forme di monetazione; inizialmente le transazioni erano basate su pezzi di bronzo non lavorato (*aes rude*) e in seguito su pezzi riportanti semplici simboli (*aes signatum*). Con tale termine si indicano pani di rame di forma quadrangolare con impressa un’impronta su una o entrambe le facce ottenuti per fusione del metallo in due matrici di argilla. L’*aes signatum* rimase diffuso nell’Italia centrale fino alla prima metà del III secolo a.C. quando apparvero le serie monetali ufficiali⁸⁷. Dalla fine del IV secolo a.C., in seguito ai crescenti contatti con la Magna Grecia dove circolavano monete d’argento, si verificò una graduale evoluzione della moneta romana, soprattutto per gli scambi verso l’esterno, nella stessa direzione. A questo periodo, per la volontà di Roma di inserirsi in quell’ambiente economico più “aristocratico”, risale

⁸⁵ Il termine “moneta” (*nummus* in latino) deriva dal fatto che la prima zecca di Roma sorgeva presso il Tempio di Giunone Moneta, cioè l’“ammonitrice” (dal verbo latino *monere*) in riferimento alla dea che risvegliò le oche che, starnazzando, avvertirono M. Manlius Capitolinus dell’attacco notturno dei Galli, nel 390 a.C. all’*arx* (Campidoglio) dove risiedeva.

⁸⁶ PANVINI ROSATI 2000b, p. 79.

⁸⁷ PANVINI ROSATI 1993, p. 10; PANVINI ROSATI 2000b, pp. 79-81.

l'emissione di due serie di monete coniate in bronzo, una con legenda in greco e una in romano seguite da un'emissione di più serie in argento. Queste emissioni, definite romano-campane, furono coniate utilizzando zecche italiche. L'unità della serie era costituita da una moneta d'argento del valore di due dramme (*didramma*)⁸⁸.

3.3.2 I *denarii*

Non è possibile indicare con certezza una cronologia certa del primo periodo della monetazione romana per le difficoltà nell'interpretare le fonti antiche e per la scarsità di ritrovamenti archeologici che non permettono di dare datazioni sicure e definitive. Tre sono le correnti di pensiero che hanno cercato di stabilire un ordine cronologico alle prime emissioni⁸⁹:

- la teoria "tradizionale", presente nelle due importanti opere del Babelon e del Grueber⁹⁰, ha come punto fermo la data di introduzione del denario al 269-268 a.C. in base alle testimonianze storiche (Plinio il Vecchio e Livio). Si fa risalire l'inizio e lo sviluppo dell'attività monetaria alle vicende militari, sociali ed economiche di Roma (la serie prora di nave alluderebbe alla vittoriosa battaglia navale combattuta dai Romani ad Anzio nel 338 a.C. contro la Lega Latina; la serie della ruota all'apertura della via Appia nel 312 a.C.; le monete romano-campane con leggenda "RΩMAIΩN" al "*foedus aequum*" del 336 a.C. tra Roma e Neapolis).
- la prima discussione sulla testimonianza pliniana nacque dagli studi degli inglesi Mattingly e Robinson i quali proposero, basandosi su alcuni passi delle commedie di Plauto, come data d'introduzione del denario il 187 a.C.. Tale teoria, definita "ribassista", poneva l'anno 269 a.C. come l'inizio della monetazione romano-campana; intorno a questa nuova ipotesi il Sydenham riordinò l'intera monetazione repubblicana.
- a partire dagli anni '50 si affermò una nuova teoria, chiamata "intermedia", che collocava l'introduzione del denario tra il 218 e il 202 a.C. (successivamente al 209 a.C.) durante la seconda guerra punica; poneva al 269 il didramma romano-campano Ercole/Lupa e al 289 a.C. la serie fusa di bronzo Giano/Mercurio in coincidenza con l'istituzione dei *tresviri monetales*. Il ritrovamento presso Morgantina di monete in perfetto stato di conservazione e tutte pertinenti alla prima fase della monetazione del denario in uno strato sigillato da un incendio, in un piccolo ripostiglio nel santuario di Demetra e Kore e in un ripostiglio all'interno di una cisterna di una casa privata fu interpretato come riscontro a questa nuova

⁸⁸ PANVINI ROSATI 1993, pp. 10-11; PANVINI ROSATI 2000b, pp. 88-90.

⁸⁹ Per maggiori notizie riguardo al dibattito sulla data di introduzione del denario cfr. RONCHI 1998.

⁹⁰ BABELON 1885-1886; GRUEBER 1910.

datazione poiché la città venne distrutta da incendi provocati nel 211 a.C. quando Roma la conquistò e la rase al suolo.

Sulla base di questi fatti e in seguito ad una revisione del materiale disponibile Crawford ha scritto il suo “*Roman Republican Coinage*”, incentrato su una datazione del denario a “poco prima del 211 a.C.” in contemporanea con la svalutazione del bronzo. La serie più antica delle romano-campane (Marte/Protome equina) venne posta all’ultimo decennio del IV secolo a.C.; al 269 pose il didramma Ercole/Lupa (la prima emissione argentea della zecca di Roma); la serie della prora di nave e i primi quadrigati al 225 a.C. mentre le varie tappe della svalutazione della libbra romana venivano concentrate tra gli anni 217 e 211 a.C. successivamente alla grave crisi finanziaria in cui Roma si trovò nella seconda guerra punica. Con le scoperte archeologiche siciliane venne accantonata definitivamente la teoria ribassista ma non la teoria tradizionale, secondo i cui fautori lo scavo di Morgantina indica soltanto l’esistenza di alcune serie monetali e non è necessariamente la data di emissione⁹¹.

Alla riforma dei pesi e dei valori delle monete (Tabella 6) Roma fu indotta dal pesante sforzo finanziario dovuto alla Seconda Guerra Punica e alle distruzioni di Annibale nella penisola. Delle varie monete in circolazione all’epoca solo il denario continuò ad essere emesso senza interruzioni mentre le emissioni in bronzo furono sospese verso la metà del II secolo a.C..

Il denario era una piccola moneta d’argento del valore di 10 assi (poi passato a 16 con le riforme monetarie) come indicato dal segno X presente nelle prime emissioni. Il nome deriva da *deni* (il decimo di una serie), la stessa radice dell’inglese “ten” e del tedesco “zehn”.

Nominale	Segno di valore	Valore in assi	Peso
Argento			
Denario	X	10	4.55 g
Quinario	V	5	2.10 g
Sesterzio	IIS	2.5	1.09 g
Rame			
Asse (sestantale)	I	1	54 g
Semiasse	S	1/2	27 g
Triente	••••	1/3	18 g
Quadrante	•••	1/4	13.5 g
Sestante	••	1/6	9 g
Oncia	•	1/12	4.5 g

Tabella 6 - Sistema di monetazione del denario

I primi denari pesavano 4,55 g (quanto 1/72 di libbra romana) e presentavano al dritto la testa di Roma elmata e al rovescio i Dioscuri al cavallo con legenda ROMA. In un secondo momento il peso fu abbassato a 3,9 g. Nel 118 a.C. il suo valore fu posto a 16 assi, a causa

⁹¹ PANVINI ROSATI 2000, pp. 90-93.

della diminuzione del valore dell'asse. I nuovi denari, dal peso di 3,9 g presentano al dritto la testa di Roma, mentre al rovescio la lupa con Romolo e Remo lattanti; dietro un albero di fico, in esergo la legenda ROMA. Il peso del denario rimase pressoché invariato fino alla riforma di Nerone del 64 d.C., che lo abbassò a 3,4 g⁹². Il controllo del processo di coniazione era affidato a tre magistrati monetari la cui denominazione ufficiale era *Tresviri monetales aere argento auro flando feriundo* (III VIR AAAFF), cioè triumviri monetari⁹³ per fondere (flando) e battere (feriundo) bronzo (aere), argento ed oro (auro). I loro compiti erano molteplici: erano responsabili della fusione dei lingotti d'oro, della lega, del peso e dell'incisione delle monete battute, nonché dei conti della zecca. La responsabilità era certamente grande, ma non richiedeva decisioni complesse ed era quindi adatta a dei giovani agli inizi della loro carriera politica.

I primi denari emessi non mostravano alcuna indicazione che li potesse collegare al magistrato monetario che ne aveva curato l'emissione e per questo motivo sono comunemente definiti “denari anonimi”. In una seconda fase cominciarono ad apparire simboli che permettevano di identificare in qualche modo il magistrato responsabile (ancora, prua di nave, vittoria, martello, punta di lancia). Si deve ricordare che le monete, nelle società antiche, costituivano un eccellente mezzo di comunicazione di massa quindi rappresentavano un efficace strumento di propaganda, aspetto presto compreso dalla classe dominante romana.

Più tardi i simboli furono sostituiti da lettere o monogrammi, tipicamente le iniziali del magistrato. Infine, anche se in forma abbreviata, appaiono nomi che in qualche modo ci permettono di risalire all'identità e a volte alla *gens* di appartenenza⁹⁴. Le famiglie gentilizie romane potevano quindi mostrare di essere i tenutari della grande responsabilità che deriva dalla gestione delle zecche e quindi accrescere il proprio prestigio. I denari repubblicani a partire dal II secolo a.C. possono quindi essere datati con una certa sicurezza utilizzando l'elenco cronologico dei magistrati monetari in carica.

3.3.3 Scheda

Segue una scheda raggruppante la maggior parte delle foto con relative descrizioni delle monete sottoposte ad analisi: 54 denarii, 11 “serrati” e 2 “legionari” (in rappresentanza dei 32 analizzati). Le misure XRF sono state eseguite sia sul dritto che sul rovescio mentre le analisi LIBS sono state effettuate soltanto sui “legionari” di Marco Antonio.

⁹² PANVINI ROSATI 2000, pp. 95-97.

⁹³ Nel corso del tempo, in periodi eccezionali, altri magistrati furono preposti a tale compito. Cfr. GAMBERINI DI SCARFEA, pp. 64-64.

⁹⁴ Per una dettagliata classificazione dei tipi si rimanda a ALTERI 1990.

Scheda 14

		<p>Denario anonimo, 179-170 a.C. (RRC), denario D/ Testa elmata di Roma a destra, dietro una X R/ Luna su biga al galoppo verso destra, con crescente lunare sul capo, nel campo sottostante un gambero; in esergo ROMA Bibl.: RRC 158/1; BMC; Syd 312; anonima 5 3.7 g 18.1/18.3 mm</p>
		<p>Pinarius Natta, 155 a.C. (RRC), 200 a.C. (Babel), denario D/ Testa di Roma, a destra, con elmo alato; dietro una X R/ NATA (Natta). Vittoria che regge una frusta su biga al galoppo verso destra; in esergo ROMA Bibl.: RRC 208/1; BMCRR Roma 844; Syd. 390; PINARIA 1 3.0 g 18.4/18.9 mm</p>
		<p>C. Scribonius Curio, 154 a.C (RRC), 204 a.C. (Babel.), denario D/ Testa della dea Roma a destra con elmo alato; nel campo dietro una X R/ C SCR (Caius Scribonius), i Dioscuri a cavallo al galoppo verso destra, in esergo ROMA Bibl.: RRC 201/1; BMCRR ; Syd. 380; Scribonia 1 *Hg 4.5 g 17.2/18.6 mm</p>
		<p>L. Furius Purpureus, 169-158 a.C. (RRC), 214 a.C. (Babel), denario D/ Testa di Roma, a destra, con elmo alato; nel campo dietro una X R/ PVR (Purpureus). Diana con crescente lunare sulla testa, su biga al galoppo verso destra; nel campo in alto un murex; in esergo ROMA Bibl.: RRC 187/1; BMCRR ; Syd. 424; FURIA 13 *Hg 3.7 g 17.9/18.5 mm</p>

		<p>C. Decimius Flavus, 150 a.C. (RRC), denario D/ Testa della dea Roma, rivolta a destra, con elmo alato; dietro una X R/ FLAVS Diana su biga al galoppo verso destra, regge una frusta; in esergo ROMA Bibl.: RRC 207/1; BMCRR ; Syd. 391; DECIMIA 1 3.7 g 17.9/18.6 mm</p>
		<p>L. Sempronius Pitio 148 a.C. (RRC), 174 a.C. (Babel.), denario D/ PITIO. Testa della dea Roma, a destra, con elmo alato; nel campo davanti una X R/ L SEMP (Lucius Sempronius) Dioscuri a cavallo al galoppo verso destra; in esergo ROMA Bibl.: RRC 216/1; BMCRR ; Syd. 402; Sempronia 2 3.6 g 18.5/18.9 mm</p>
		<p>L. Julius Caesar 141 a.C. (RRC), 136 a.C. (Babel), denario D/ Testa della dea Roma, rivolta a destra con elmo sormontato da testa d'aquila; dietro XVI R/ L IVLI (Lucius Iulius), Dioscuri a cavallo al galoppo verso destra, in esergo ROMA Bibl.: RRC 224/1; BMCRR ; Syd. 443; JULIA 1 3.9 g 18.3/19.2 mm</p>
		<p>M. Baebius Tampilus, 137 a.C. (RRC), 144 a.C. (Babel) denario D/ Testa della dea Roma, rivolta a sinistra, con elmo alato; nel campo davanti una (X); dietro TAMPIL (Tampilus) R/ ROMA. Apollo su quadriga al galoppo verso destra, regge arco e una freccia, nell'altra mano un ramo di palma; in esergo M BAEBI Q F (Marcus Baebius Quintii filius) Bibl.: RRC 236/1a; BMCRR; Syd. 489; BAEBIA 12 3.9 g 17.7/18.4 mm</p>

		<p>M. Marcius, 134 a.C. (RRC), 119 a.C. (Babel), denario D/ Testa della dea Roma rivolta a destra, con elmo alato; nel campo dietro un modio, davanti una * R/ M MAR (C) Vittoria su biga al galoppo verso destra, sotto due spighe in piedi, in esergo RO MA Bibl.: RRC 245/1; BMCCR; Syd. 500; Bab. MARCIA 8. 3.8 g 17.6/18.0 mm</p>
		<p>P. Maenius Antiaticus, 132 a.C. (RRC), 119 a.C. (Babel.), denario D/ Testa della dea Roma, rivolta a destra, con l'elmo alato; nel campo dietro una * R/ P MAE ANT, Vittoria su quadriga al galoppo verso destra, reggente una corona, in esergo ROMA Bibl.: RRC 249/1; BMCRR ; Syd. 492; Bab MAENIA 7 *Bi 3.9 g 18.7/19.4 mm</p>
		<p>M. Vargunteius, 130 a.C. (RRC), denario D/ VARG Testa della dea Roma, a destra, con elmo alato sormontato da testa d'aquila; nel campo davanti una * R/ Giove su quadriga al passo verso destra; nella mano sinistra regge una folgore e nella destra un ramo d'alloro; in esergo ROMA Bibl.: RRC 257/1; BMCRR Rome 1068-9; Syd. 507; VARGUNTEIA 1 3.3 g 17.9/18.2 mm</p>
		<p>M. Acilius, 130 a.C. (RRC), 129 a.C. (Babel.), denario D/ Testa con elmo alato di Roma a destra, dietro una *. Attorno M ACILIUS M F (Marcus Acilius, Marci filius), tra doppio bordo di perle (graniture?) R/ Ercole su quadriga al passo verso destra, nella mano sinistra regge un trofeo e le redini, nella destra una maza; in esergo ROMA Bibl.: RRC 255/1; BMCRR ; Syd. 511; Acilia 4. *Au 3.3 g 16.7/18.4 mm</p>

		<p>Q. Marcius Pilipus, 129 a.C. (RRC), 109 a.C. (Babel), denario D/ Testa della dea Roma a destra, con elmo alato sormontato da una testa d'aquila, nel campo dietro * R/ Q PILIPUS, re Filippo di Macedonia a cavallo verso destra, con lancia e abbigliato alla greca, la testa coperta da elmo macedone. Nel campo dietro al cavallo l'elmo reale macedone ornato di corna di caprone, ROMA in esergo Bibl.: RRC 259/1; BMCRR; Syd. 477; MARCIA 11 3.9 g 16.2/16.7 mm</p>
		<p>M. Fannius C.f (Marcus Fannius Caii filius), 123 a.C. (RRC), 149 a.C. (Babel.), denario D/ ROMA Testa della dea Roma, rivolta a destra, con elmo alato; nel campo davanti una X R/ Vittoria su quadriga al galoppo verso destra; in esergo M FAN C F (Marcus Fannius Caii filius) Bibl.: RRC 275/1; BMCRR ; Syd. 419; Fannia 1 3.8 g 17.4/18.4 mm</p>
		<p>M. Tullius, 120 a.C. (RRC), denario D/ ROMA (parzialmente visibile). Testa di Roma a destra, con elmo alato R/ Vittoria in quadriga a destra, regge un ramo di palma; nel campo sopra una corona, sotto i cavalli una X; in esergo M TULLI Bibl.: RRC 280/1; BMCRR ; Syd. 531; Tullia 1 3.9 g 18.8/19.7 mm</p>
		<p>L. Pomponius Cnaei filius, 118 a.C. (RRC), 92 a.C. (Babel.) denario serrato D/ L POMPONI CN F (Lucius Pomponius Cnaei filius) Testa della dea Roma, a destra, con elmo alato; nel campo dietro una X R/ L LIC CN DOM (Lucius Licinius Cnaeus Domitius). Bituito, nudo ed elmato, su biga al galoppo a destra, tiene uno scudo e un carnyx e lancia un giavellotto. In questo caso la D si presenta girata al rovescio. Bibl.: RRC 282/4; BMCRR Rome 1191; Syd. 522; Bab. POMPONIA 7. 3.6 g 18.6/20.9 mm</p>

		<p>M. Sergius Silus, 116-115 a.C (RRC), 104 a.C. circa (Babel) D/ ROMA EX SC Testa di Roma a destra con elmo alato; nel campo dietro una *</p> <p>R/ M SERGI SILUS; cavaliere con elmo e corazza a galoppo verso sinistra; tiene nella mano sinistra una spada e la testa chiomata di un nemico ucciso, probabilmente un gallo. Nel campo sottostante il cavallo una Q (quaestor) Bibl.: RRC 286/1; BMCRR ; Syd. 544; Sergia 1 3.7 g 17.1/17.7 mm</p>
		<p>M. Cippius, 115-114 a.C. (RRC), 94 a.C. (Babel.), denario D/ M CIPI M F (Marcus Cippius Marcii filius) Testa della dea Roma, a destra, con elmo alato; nel campo dietro una X R/ Vittoria su biga al galoppo verso destra, regge una palma; sotto un timone; in esergo ROMA Bibl.: RRC 289/1; BMCRR ; Syd. 546; CIPIA 1 3.7 g 17.0/17.6 mm</p>
		<p>Mn. Aemilius Lepidus, 114-113 a.C. (RRC), 112 a.C. (Babel), denario D/ ROMA, busto della dea Roma, laureate e diademata, rivolta a destra, nel campo dietro una *</p> <p>R/ MN AEMILIO LEP, statua equestre su una base composta da tre arcate di un arco di trionfo al cui interno si leggono le lettere LEP Bibl.: RRC 291/1; BMCRR; Syd. 554; AEMILIA 7 3.7 g 18.0/19.1 mm</p>
		<p>C. Fonteius, 114-113 a.C. (RRC), 112 a.C. (Babel), denario D/ Testa di Fontus, a destra una *, a sinistra un simbolo variabile, qui una N R/ C FONT ROMA (Caius Fonteius Roma), galea che naviga verso destra Bibl.: RRC 290/1, BMC; Syd. 555; FONTEIA 1 3.9 g 18.8/19.5 mm</p>

		<p>L. Manlius Torquatus, 113-112 a.C. (RRC), 104 a.C. (Babel.), denario D/ ROMA Testa elmata di Roma a destra, X nel campo davanti, il tutto contornato da un torque; R/ L TORQUAT Q EX SC (Lucius Torquatus quaestor ex senatus consulto) Cavaliere almato al galoppo verso sinistra, regge una lancia e uno scudo tondo; Bibl.: RRC 295/1; BMCRR; Syd. 545; MANLIA 2 3.7 g 17.5/19.3 mm</p>
		<p>Tiberius Quinctius Trogus, 112-111 a.C. (RRC), 104 a.C. (Babel), denario D/ Busto di Ercole, girato di spalle, con il profilo a sinistra; clava appoggiata alla spalla destra e sotto pelle di leone R/ TI Q, Cavaliere nudo e laureato conduce due cavalli al galoppo verso sinistra, nel campo dietro i cavalli una lettera variabile, qui una S; sotto i cavalli un topo; in esergo D S S (de senatus sententia) dentro una tavoletta Bibl.: RRC 297/1b; BMCRR; Syd. 563; QUINCTIA 6 3.5 g 17.3/18.7 mm</p>
		<p>L. Caesius 112-111 a.C. (RRC), 104 a.C. (Babel), denario D/ Busto d'Apollo/Vejovis visto da dietro, testa di profilo verso sinistra, nella mano destra un fulmine; nel campo a destra il monogramma AP o ROMA? R/ Lares Praestites seminudi, seduti frontalmente, guardano verso destra e tengono uno scettro con la mano sinistra; tra i due un cane che accarezza; nel campo LA RE in monogramma; in alto la testa di Vulcano e delle tenaglie; in esergo L CAESI Bibl.: RRC 298/1; BMC; Syd. 564; CAESIA 1 3.9 g 19.4/21.2 mm</p>
		<p>P. Porcius Laeca, 110-109 a.C. (RRC), denario D/ (P LAECA) Testa elmata di Roma a destra nel campo davanti una X R/ Soldato con corazza e spada e seguito da un littore che porta i fasci, volto a sinistra, tende la mano destra sul capo di un cittadino in toga; in esergo PROVOCO Bibl.: RRC 301/1; BMC; PORCIA 4 *Hg 3.7 g 18.4/20.1 mm</p>

		<p>L. Cornelius Scipio Asiagenus, 106 a.C. (RRC), 90 a.C. (Babel), denario serrato D/ Testa laureata di Saturno rivolta a sinistra R/ Giove su quadriga al galoppo verso destra, regge il fulmine alla destra e uno scettro alla sinistra; nel campo sopra i cavalli un segno variabile, qui una A; in esergo L SCIP ASIAG Bibl.: RRC 311/1?; BMC Rome 1381; Syd. 576; Cornelia 24 3.9 g 18.0/19.3 mm</p>
		<p>C. Fabius Hadrianus, 102 a.C. (RRC), 89 a.C. (Babel), denario D/ EX A PV (Ex argento publico) Testa di Cibebe velata e turrata rivolta a destra; R/ Vittoria su biga al galoppo verso destra con in mano un frustino; davanti alla biga un uccello (buteo); sotto la biga una lettera variabile, qui una P; in esergo C FABI C F (Caius Fabius Caii filius); Bibl.: RRC 322/1b; BMCRR ; Syd. 590; FABIA 14 3.9 g 21.0/21.5 mm</p>
		<p>Lucius Julius Caesar, 101 a.C. (RRC), 106 a.C. (Babel), denario D/ Testa elmata di roma rivolta verso destra R/ L IULI Vittoria su biga al galoppo verso destra Bibl.: RRC 323/1; BMC ; Syd. 585; IULIA 3 3.0 g 17.2/18.5 mm</p>
		<p>M. Lucilius Rufus, 101 a.C. (RRC), 89 a.C. (Babel), denario D/ Testa della dea Roma, rivolta a destra, con elmo alato, dietro PV (publico), attorno una corona d'alloro R/ M LUCILI RUF (Marcus Lucilius Rufus), Vittoria su biga al galoppo verso destra, regge una frusta Bibl.: RRC 324/1; BMCRR ; Syd. 599; LUCILIA 1 4.1 g 20.3/21.9 mm</p>

		<p>M. Servilius, 100 a.C. circa (RRC), 94 a.C. (Babel), denario D/ Testa almata di Roma rivolta a destra nel campo dietro una Λ (lambda) R/ M SERVEILI CF (Marcus Servilius Caii filius), due guerrieri con spada e scudo combattono vicino ai loro cavalli, in esergo O Bibl.: RRC 327/1, BMCRR ; Syd. 602; SERVILIA 13 3.6 g 19.3/19.9 mm</p>
		<p>D. Junius Silanus, 91 a.C. (RRC), 89 a.C. (Babelon), denario D/ Testa della dea Roma, rivolta a destra con elmo alato, nel campo dietro il capo una lettera variabile (qui una M) R/ D SILANUS L F Vittoria su biga al galoppo verso destra. Sopra un numero variabile, in esergo ROMA Bibl.: RRC 337/3; BMCRR; Syd 646; Junia 15; 3.6 g 17.2/17.8 mm</p>
		<p>Caius Vibius Pansa, 90 a.C. (RRC), 90 a.C. (Babel), denario D/ PANSIA Testa laureate di Apollo, rivolta a destra; davanti un simbolo variabile, qui una cavalletta R/ Dea Pallade in piedi su una quadriga al galoppo verso destra, regge con la mano sinistra un trofeo e con la destra uno scettro; in esergo C VIBIUS C F Bibl.: RRC 342/5b; BMCRR ; Syd. 684; VIBIA 2 3.6 g 17.5/19.9 mm</p>
		<p>Lucius Calpurnius Piso Frugi, 90 a.C. (RRC), 89 a.C. (Babel), denario D/ Testa laureata di Apollo rivolta a destra R/ Cavaliere su cavallo al galoppo verso destra, regge in mano una frusta, nel campo superiore un simbolo variabile, qui una spiga; in esergo L PISO FRUGI/ROMA Bibl.: RRC 340/1; BMC; Syd.656; CALPURNIA 12 3.0 g 17.9/18.7 mm</p>

		<p>Lucius Titurius Sabinus, 89 a.C. (RRC), denario D/ SABIN A PV , Testa barbata del re sabino Tatius, nel campo davanti una palma R/ Tarpeia con i capelli sciolti e levante le braccia al cielo, sepolta sotto un mucchio di scudi, tra due soldati armati che combattono e che ella cerca di separare; in alto nel campo una stella in un crescente lunare; in esergo L TITVRI Bibl.: RRC 344/2b; BMCRR; Syd. 699a; TITURIA 5 3.6 g 16.6/17.6 mm</p>
		<p>Cn. Cornelius Lentulus, 88 a.C. (RRC), 84 a.C. circa (Babel), denario D/ Testa di giovane Marte con elmo corinzio, volto a destra, girato di tre quarti, (lancia), davanti quattro pallini posizionati a rombo R/ Vittoria su biga al galoppo verso destra, regge una corona, in esergo CN LENTVL Bibl.: RRC 345/1; BMCRR ; Syd. 702; CORNELIA 50 3.8 g 16.9/18.1 mm</p>
		<p>Caius Marcius Censorinus, 88 a.C. (RRC), 84 a.C. (Babel) denario D/ Teste accollate di Numa Pompilio e Anco Marcio, rivolte a destra R/ Due cavalli al galoppo verso destra, su uno di essi un giovinetto che regge una frusta; nel campo sotto un simbolo variabile; in esergo C CENSO Bibl.: RRC 346/?, BMC; Syd.713; MARCIA 18 3.2 g 16.5/18.8 mm</p>
		<p>Publius Furius Crassipes, 84 a.C. (RRC), 83 a.C. (Babel), denario D/ (AED CVR) Testa turrita di Cibele volta a destra, dietro la testa un piede deforme, qui non visibile R/ Sedia curule su cui è iscritto P. FOURIUS; in esergo CRASSVPES Bibl.: RRC 356/?; BMCRR; Syd; FURIA 20 3.8 g 17.7/19.3 mm</p>








		<p>Caius Licinius Macer, 84 a.C. (RRC), 82 a.C. (Babel) denario D/ Busto diadematato di Vejovis, nell'atto di lanciare un fascio di saette R/ Minerva su quadriga al galoppo verso destra, regge uno scudo e una lancia; in esergo C LICINIVS L F/ MACER Bibl.: RRC 354/1; BMC; Syd. 732; LICINIA 16 3.6 g 17.9/19.1 mm</p>
		<p>Q. Antonius Balbus, 83-82 a.C. (RRC), 82 a.C. (Babel), denario serrato D/ Testa laureata di Giove rivolta a destra dietro SC (senatus consulto), davanti * R/ Vittoria su quadriga al galoppo verso destra, regge una corona e un ramo di palma; in esergo Q ANTO BALB PR (Quintus Antonius Balbus praetor) Bibl.: RRC 364/1; BMC ; Syd.742; ANTONIA 1 3.7 g 16.6/18.3 mm</p>
		<p>C. Annius Luscus 81-80 a.C. (RRC), 82-81 a.C. (Babel), denario D/ C ANNI T F T N PROCOS EX SC (Caius Annius Titi filius Titi nepos, proconsul ex senatus consulto) Busto diadematato di Anna Perenna, rivolto a destra; davanti una bilancia, dietro un caduceo R/ L FABI L F HISP (Lucius Fabius, Lucii filius, Hispaniensis); Vittoria su quadriga al galoppo verso destra, regge una fronda di palma. Nel campo in alto una Q (quaestor) Bibl.: RRC 366/1; BMCRR ; Syd 748?; ANNIA 2 3.7 g 18.4/19.4 mm</p>
		<p>L. Procilius 80 a.C. (RRC), 79 a.C. (Babel), denario serrato D/ SC (Senatus consulto), testa di Giunone Sospita R/ Giunone Sospita su biga al galoppo verso destra, regge una lancia e uno scudo, nel campo sotto i cavalli un dragone; in esergo L PROCILI F (Lucius Procilius Filius) Bibl.: RRC 379/2; BMC; Syd. 772; PROCILIA 2 3.6 g 17.2/17.8 mm</p>

		<p>Tiberius Claudius Nero, 79 a.C. (RRC), 84 a.C (Babel), denario serrato</p> <p>D/ Busto di Diana a destra, con arco e faretra sulla spalla; davanti SC (senatus consulto)</p> <p>R/ Vittoria su biga a l galoppo verso destra, regge una palma e una corona, sotto un contrassegno monetario variabile, qui A V; in esergo su due righe TI CLAUD TI F/AP N (Tiberius Claudius Tiberii filius Appii nepos);</p> <p>Bibl.: RRC 383/1; BMCRR ; Syd 770; CLAUDIA 5</p> <p>*Au 3.9 g 18.1/19.4 mm</p>
		<p>Ti. Claudius Ti. F. Ap. n. Nero, 79 a.C. (RRC), 84 a.C. (Babel), denario serrato</p> <p>D/ Busto di Diana rivolto a destra con arco e faretra sulla spalla, davanti SC (Senatus consulto)</p> <p>R/ Vittoria su biga al galoppo verso destra, nel campo inferiore un numero variabile, qui XXXI; in esergo TI CLAUD TI F/AP N (Tiberius Claudius Tiberii filius, Appii nepos)</p> <p>Bibl.: RRC 383/1; BMC; Syd. 770; CLAUDIA 6</p> <p>3.9 g 17.9/18.1 mm</p>
		<p>Lucius Papius, 79 a.C. (RRC), 79 a.C. (Babel), denario serrato</p> <p>D/ Testa di Giunone Lanuvia coperta da pelle di capra e rivolta a destra, dietro un simbolo variabile, qui un asta con insegna</p> <p>R/ grifone che corre verso destra, sotto un simbolo variabile, qui un serpente arrotolato; in esergo L PAPI</p> <p>Bibl.: RRC 384/1; BMC; Syd. 774; PAPIA 1</p> <p>3.7 g 18.0/18.5 mm</p>
		<p>Lucius Papius, 79 a.C. (RRC), 79 a.C. (Babel), denario serrato</p> <p>D/ Testa di Giunone Lanuvia coperta da pelle di capra e rivolta a destra, dietro un simbolo variabile,</p> <p>R/ grifone che corre verso destra, sotto un simbolo variabile, qui una lambda; in esergo L PAPI</p> <p>Bibl.: RRC 384/1; BMC; Syd. 774; PAPIA 1</p> <p>3.6 g 17.2/18.7mm</p>

		<p>Caius Naevius Balbus 79 a.C. (RRC), 74 a.C. denario serrato D/ SC (senatus consulto) Testa diadematata di Venere, rivolta a destra R/ Vittoria su triga al galoppo verso destra; in alto una lettera variabile, qui una C; in esergo C NAE BALB (Caius Naevius Balbus) Bibl.: RRC 382/1b; BMCRR ; Syd. 769b; NAEVIA 6 3.9 g 17.4/18.4 mm</p>
		<p>Publius Satrienus, 77 a.C. (RRC); 74 a.C. (Babel), denario D/ Testa elmata di Roma rivolta a destra, dietro un numero variabile qui XXXX (?) R/ ROMA Lupa in cammino verso sinistra; in esergo P SATRIENVS Bibl.: RRC 388/1; BMC; Syd. 781; SATRIENA 1 3.1 g 15.6/16.0 mm</p>
		<p>Lucius Rustius, 76 a.C. (RRC), 71 a.C. (Babel), denario D/ SC, Testa elmata di Marte, rivolta a destra; nel campo davanti un * R/ Ariete rivolto a destra, in esergo L RUSTI Bibl.: RRC 389/1; BMC; Syd. 782; RUSTIA 1 *Sn 3.6 g 16.8/18.0 mm</p>
		<p>Lucius Lucretius Trio, 74 a.C. (RRC), 74 a.C. (Babel), denario D/ Testa radiata del Sole a destra, sulla guancia il segno di un punzone R/ TRIO L LUCRETI, crescente lunare circondato da sette stelle della costellazione dell'Orsa Maggiore Bibl.: RRC 390/1, BMC; Syd. 783; LUCRETIA 2 3.5 g 17.5/18.1 mm</p>
		<p>L. Roscius Fabatus, 59 a.C. (RRC), 64 a.C. (Babel), denario serrato D/ Testa di Giunone Lanuvia coperta da una pelle di capra, dietro un simbolo variabile R/ Una giovinetta in piedi rivolta a destra, nutre un dragone che le si attorciglia davanti, nel campo un simbolo variabile; in esergo FABATUS Bibl.: RRC 412/1; BMC; Syd. 915; ROSCIA 3 3.7 g 17.0/18.6 mm</p>

		<p>Marcus Philippus, 56 a.C. (RRC), 60 a.C. (Babel), denario D/ ANCVS Testa del re Anco Marzio rivolta a destra, dietro il lituus R/ PHILIPPVS Stata equestre su acquadotto a cinque arcate all'interno delle quali AQVA MAR (Aqua Marcia) Bibl.: RRC 425/1; BMC; Syd. 919; MARCIA 28 3.6 g 16.7/18.9 mm</p>
		<p>P. Fonteius Capito, 55 a.C. (RRC), 54 a.C. (Babel), denario D/ P FONTEIVS P F CAPITO III VIR (Publius Fonteius Publii filius Capito triumvir) Busto elmato di Marte rivolto a destra con trofeo sulla spalla R/ MN FONT TR MIL (Manius Fonteius tribunus militum) Cavaliere al galoppo verso destra, sotto due soldati che lottano Bibl.: RRC 429/1; BMC; Syd. 900; FONTEIA 17 3.8 g 16.4/18.6 mm</p>
		<p>Titus Carisius, 48 a.C. (Babel), denario D/ ROMA, testa della dea Roma a destra con elmo ornato di una piuma R/ T CARISI, scettro, globo celeste involupato da quattro cerchi, cornucopia e timone il tutto in una corona d'alloro Bibl.: RRC 464/3a; BMC 4065; Syd. 984a; CARISIA 4 3.7 g 17.6/19.0 mm</p>
		<p>L. Cornelius Lentulus e C. Claudius Marcellus, 49 a.C. (RRC), 49 a.C. (Babel), denario D/ Triscele con al centro la testa di Medusa R/ LENT MAR COS (Lentulus Marcellus consules). Giove stante con fulmine e aquila, nel campo un harpax Bibl.: RRC 445/1a; BMC; Syd. 1029a; CORNELIA 64 3.3 g 18.5/19.3 mm</p>
		<p>L. Antestius Gragulus, 47 a.C. (RRC), 124 a.C. (Babel), denario D/ GRAG (Gragulus) Testa di Roma con elmo alato, rivolta a destra, davanti una * R/ L ANTES (Lucius Antestius) Giove su quadriga al galoppo verso destra; in esergo ROMA Bibl.: RRC 238/1; BMC; Syd. 451; ANTESTIA 9 3.0 g 18.3/19.6 mm</p>

		<p>Caius Antius Restio, 47 a.C. (RRC), 49-45 a.C. (Babel), denario D/ RESTIO Testa del tribuino Antius Restio rivolta a destra R/ C ANTIVS C F (Caius Antius Caii filius) Ercole con clava e trofeo Bibl.: RRC 455/1; BMC; Syd. 970; ANTIA 1 3.6 g 17.7/19.3 mm</p>
		<p>C. Julius Caesar 47-46 a.C. (RRC), 50 o 46 a.C. (Babel), denario D/ Testa di Venere rivolta a destra R/ CAESAR Enea porta il padre Anchise sulla spalla e regge il Palladium Bibl.: RRC 458/1; BMC; Syd. 1013; JULIA 10 3.0 g 17.2/17.8 mm</p>
		<p>Quintus Caecilius Metellus Pius Scipio, 47-46 a.C. (RRC), 48-46 a.C. (Babel), denario D/ Q METEL PIVS (Quintus Metellus Pius) Testa di Giove Terminalis rivolta a destra R/ SCIPIO IMP Elefante che cammina verso destra Bibl.: RRC 459/1; BMC; Syd. 1046; CAECILIA 47 3.8 g 18.6/19.4 mm</p>
		<p>Manius Cordius Rufus, 46 a.C. (RRC), 49 a.C. circa (Babel), denario D/ RVFVS SC Testa di Venere Verticordia rivolta a destra R/ MN CORDIVS (Manius Cordius). Cupido su delfino Bibl.: RRC 463/3; BMC; Syd. 977; CORDIA 3 3.4 g 18.6/19.6 mm</p>
		<p>Caius Considius Paetus 46 a.C. (RRC); 49 a.C. (Babel), denario D/ Testa laureate di Apollo rivolta a destra R/ C CONSIDIVS /PAETUS (in esergo). Sedia curule sulla quale è posata una corona Bibl.: RRC 465/1b; BMC; Syd. 990a; CONSIDIA 3 4.0 g 17.4/19.4 mm</p>

		<p>Caius Considius Paetus 46 a.C. (RRC); 49 a.C. (Babel), denario D/ Testa laureata di Apollo rivolta a destra, nel campo dietro una A R/ C CONSIDI/PAETI (in esergo). Sedia curule sulla quale è posata una corona Bibl.: RRC 465/2a; BMC; Syd. 991; CONSIDIA 2 4.3 g 18.1/18.6 mm</p>
		<p>Marcus Antonius, 32 a.C. (RRC), 31 a.C. (Babel), denario D/ ANT AVG III VIR R P C (Antonius augur triumvir reipublicae constituendae) Galea pretoriana R/ LEG V (legionis quintae) Aquila legionaria tra due insegne militari Bibl.: RRC 544/18; BMC; Syd.1221; ANTONIA 110 3.4 g 17.1/18.4 mm</p>
		<p>C. Hosidius Geta, 68 a.C. (RRC), 54 a.C. (Babel), denario serrato D/ GETA III VIR (Geta triumvir), Busto di Diana con arco e faretra rivolto a destra R/ Il cinghiale di Calidonia colpito da una freccia e assalito da un cane Bibl.: RRC 407/1; BMC; Syd. 904; HOSIDIA 2 3.9 g 18.6/19.3 mm</p>
		<p>C. Julius Caesar, 46-45 a.C. (RRC), 50 a.C. (Babel), denario D/ Testa di Venere Genitrice rivolta a destra, dietro Cupido R/ Trofeo, sotto a destra la Gallia e sinistra Vercingetorige seduti Bibl.: RRC 468/1; BMC; Syd. 1014; JULIA 11 3.9 g 17.1/17.7 mm</p>
		<p>Marcus Antonius, 32 a.C. (RRC), 31 a.C. (Babel), denario D/ ANT AVG III VIR R P C (Antonius augur triumvir reipublicae constituendae) Galea pretoriana R/ LEG XV (legionis quintae decimae) Aquila legionaria tra due insegne militari Bibl.: RRC 544/30; BMC; Syd.1235; ANTONIA 125 3.5 g 16.8/17.4 mm</p>

		<p>Cn. Domitius Ahenobarbus, 119-118 a.C. (RRC), 119 a.C. (Babel), denario D/ Testa elmata di Roma rivolta a destra, davanti una *, dietro una spiga R/ ROMA Vittoria su biga al galoppo verso destra, sotto un guerriero che combatte contro un leone o un grosso cane; in esergo CN DOM (Cneus Domitius) Bibl.: RRC 261/1; BMC; Syd. 514; DOMITIA 14 3.7 g 18.0/19.1 mm</p>
		<p>Cn. Cornelius Blasius, 112-111 a.C. (RRC), denario D/ CN·BLASIO·CN·F; Testa di Marte (Scipione?) a destra, con elmo corinzio; sopra, dietro simbolo di controllo (pugnale) R/ Triade Capitolina, Giove stante frontalmente tra Giunone e Minerva; tiene lo scettro con la mano destra, il fulmine con la sinistra. Giunone tiene lo scettro con la mano destra. Minerva tiene lo scettro con la mano sinistra e sta per incoronare Giove. Nel campo un simbolo di controllo, ROMA in esergo Bibl.: RRC 296/1g oppure 296/2-4; BMCRR Italy 620-631; Syd. 561/a 3.7 g 17.9/18.9 mm</p>
		<p>Lucius Calpurnius Piso Frugi, 90 a.C. (RRC), 89 a.C. (Babel), denario D/ Testa laureata di Apollo rivolta a destra nel campo davanti una X, dietro un tridente R/ Cavaliere su cavallo al galoppo verso destra, regge in mano un ramo di palma, nel campo superiore un simbolo variabile; in esergo L PISO FRUGI/ROMA Bibl.: RRC 340/1; BMC; Syd. 663 al 671; CALPURNIA 11 3.6 g 17.3/18.2 mm</p>

3.3.4 Considerazioni preliminari alle analisi

Ad oggi, un'analisi totalmente non-distruttiva della patina e della massa della moneta è difficile da eseguire. Una serie di tecniche non distruttive come la Fluorescenza a Raggi X e l'analisi micro-Raman possono essere usate per caratterizzare la superficie della moneta, mentre un'analisi in profondità può essere effettuata usando altre tecniche, quali la Spettroscopia LIBS; tuttavia quest'ultima non è completamente non-distruttiva dato che una piccola quantità di materiale viene rimossa dal laser. Bisogna constatare però che la maggior parte degli studi finora pubblicati è basata su metodi distruttivi che sono ovviamente inaccettabili per un'analisi di monete di considerevole “valore numismatico”.

Le tipiche applicazioni riportate in letteratura per l'analisi elementare si affidano a misure in laboratorio, le quali in generale implicano il trasferimento dell'oggetto al laboratorio stesso e/o il prelievo di un campione. Questa procedura presenta degli svantaggi: la rilevanza artistica dell'oggetto può impedire il prelievo di un campione così come la sua fragilità può rendere impossibile il trasporto. L'uso di una strumentazione portatile e non distruttiva per un'analisi *in-situ* appare la soluzione più ovvia ai problemi sopra ricordati; in particolare, l'uso congiunto di strumentazione XRF e LIBS portatile è già stato dimostrato essere un approccio efficiente nell'analisi di artefatti antichi.

Come già ricordato, durante gli anni il peso e il valore del denario repubblicano cambiò più volte; tuttavia è comunemente accettato che la lega d'argento del denario sia stata mantenuta a concentrazioni di Ag superiori al 95% in peso, con l'eccezione dei più tardi denarii “legionari” di Marco Antonio che furono conati da tondelli di argento “svalutato” durante la guerra civile contro Ottaviano.

Per quanto è dato sapere, nessuno studio metallurgico sistematico è mai stato eseguito su un gran numero di denarii repubblicani per determinarne la “qualità” nel corso degli anni. L'uso di una strumentazione portatile e non distruttiva per una micro-analisi *in-situ* e la disponibilità di una considerevole quantità di monete repubblicane presso il Monetiere ha permesso di testare un campione di monete statisticamente rilevante determinandone precisamente la composizione elementare e, per la prima volta, correlare il contenuto in argento delle monete con importanti eventi storici.

La dimostrazione che situazioni politiche o militari critiche potrebbero aver giustificato il conio di monete con un valore intrinsecamente più basso (a causa del minor contenuto di argento) è di particolare importanza poiché può aiutare la datazione, sebbene indirettamente, di monete che sarebbero state altrimenti impossibili da datare. Un esempio sarà dato in seguito nel caso dei denarii “legionari” di Marco Antonio.

3.3.5 Analisi LIBS e XRF

Come visto nel paragrafo precedente, è stata sviluppata una strategia sperimentale che coinvolge l'uso congiunto delle tecniche⁹⁵, entrambe caratterizzate dalla facile trasportabilità delle strumentazioni, non-distruttive e capaci di fornire un'informazione analitica quantitativa in tempi molto brevi. Tuttavia, in presenza di superfici molto corrose (abbastanza comune in reperti archeologici bronzei) bisogna puntualizzare che tali informazioni quantitative possono non coincidere con la composizione del bulk che, di principio, è quello che stiamo cercando.

Nel caso di monete d'argento, l'uso delle informazioni della superficie per dedurre la composizione interna ha portato in passato a deduzioni inesatte, come nel caso del romano "Antoniniano" (moneta trattata per sviluppare un sottile strato superficiale arricchito d'argento). Teorie condivise sul processo per sviluppare l'arricchimento in argento della superficie delle monete, basate sui primi risultati XRF ottenuti⁹⁶ negli anni '70, sono ora messe in dubbio da nuove analisi in profondità⁹⁷.

Per determinare la capacità dell'analisi XRF di determinare la composizione del bulk delle monete oggetto di studio si è deciso di selezionare un campione limitato, ma comunque significativo, delle suddette sulle quali si sono poi effettuate analisi LIBS in profondità.

Le monete sono state selezionate per essere rappresentative di differenti stati di conservazione e colore della patina di tutto l'intero campione di denarii. L'energia del laser e il numero di colpi laser nello stesso punto sono stati scelti con l'obiettivo di ottenere uno spettro LIBS leggibile del tondello d'argento sotto la patina e, allo stesso tempo, evitare un danno visibile alla superficie della moneta.

Si è così trovato che tre doppi impulsi, all'energia di 50mJ l'uno, erano sufficienti ad attraversare la patina con un danno molto limitato della superficie della moneta. Un tipico spettro LIBS è mostrato qui di seguito (Figura 25).

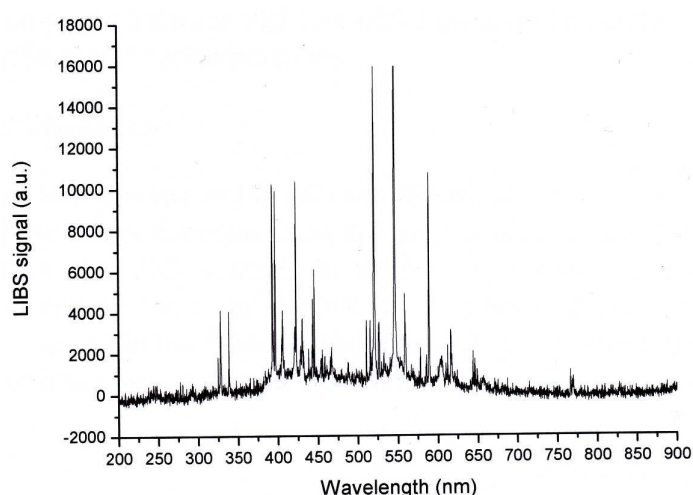


Figura 25 - Spettro LIBS di un denario di Marco Antonio

⁹⁵ FERRETTI *et al.* 2007.

⁹⁶ WALKER 1976-1978.

⁹⁷ BECK *et al.* 2004.

Il confronto con l'intensità delle linee dei principali elementi della lega misurate dalla LIBS con quelle ottenute dalla XRF per gli stessi elementi è mostrato nella successiva figura (Figura 26).

La buona correlazione trovata tra i segnali XRF e LIBS dimostra che l'analisi XRF può essere tranquillamente usata, per lo meno per scopi di classificazione.

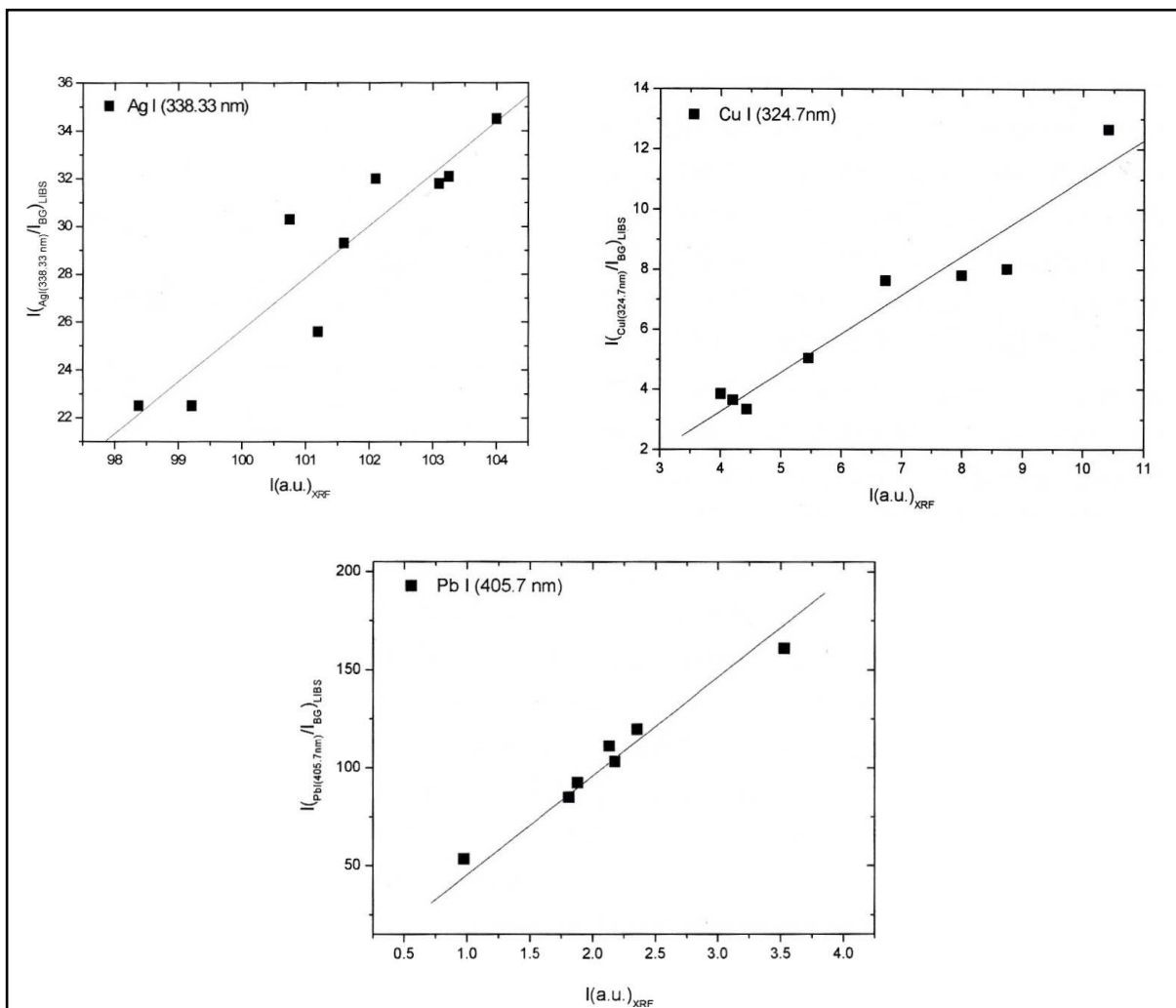


Figura 26 - Correlazione tra i segnali LIBS ed XRF per argento, rame e piombo

3.3.6 Risultati ottenuti

La correlazione accennata in precedenza ha suggerito la possibilità di misurare la composizione del resto delle monete solo con la XRF per evitare anche il minimo danno superficiale prodotto dall'analisi LIBS. In Figura 27 è mostrata la concentrazione percentuale in peso del rame misurato nei denarii d'argento, come funzione della data di emissione della

moneta. Gli studiosi non sono concordi nella datazione dei denarii; qui è usata la cronologia proposta da Crawford⁹⁸ che è attualmente la più accettata.

Risulta evidente il legame tra l'aumento del contenuto di rame (e quindi, la riduzione dell'argento) nelle monete e la corrispondenza con gli eventi più critici della storia romana dell'epoca (la guerra giugurtina, la guerra sociale, l'insurrezione in Spagna con la correlata possibile diminuzione della fornitura d'argento, la guerra contro Pompeo e, infine, la guerra civile tra Ottaviano e Marco Antonio). Inoltre, le prime 5 monete prese in esame, coniate tra il 180 e 150 a.C. secondo Crawford⁹⁹, secondo altri studiosi dovrebbero essere poste intorno all'anno 200 a.C., all'epoca della seconda guerra punica¹⁰⁰, datazione che sembrerebbe coerente con il fatto che il contenuto d'argento di queste monete è infatti minore della media.

I risultati descritti potrebbero sostenere l'ipotesi che in tempo di crisi, il contenuto in argento dei denarii potrebbe essere stato ridotto per preservare il valore della moneta che all'epoca coincideva con il valore del prezioso metallo nella lega.

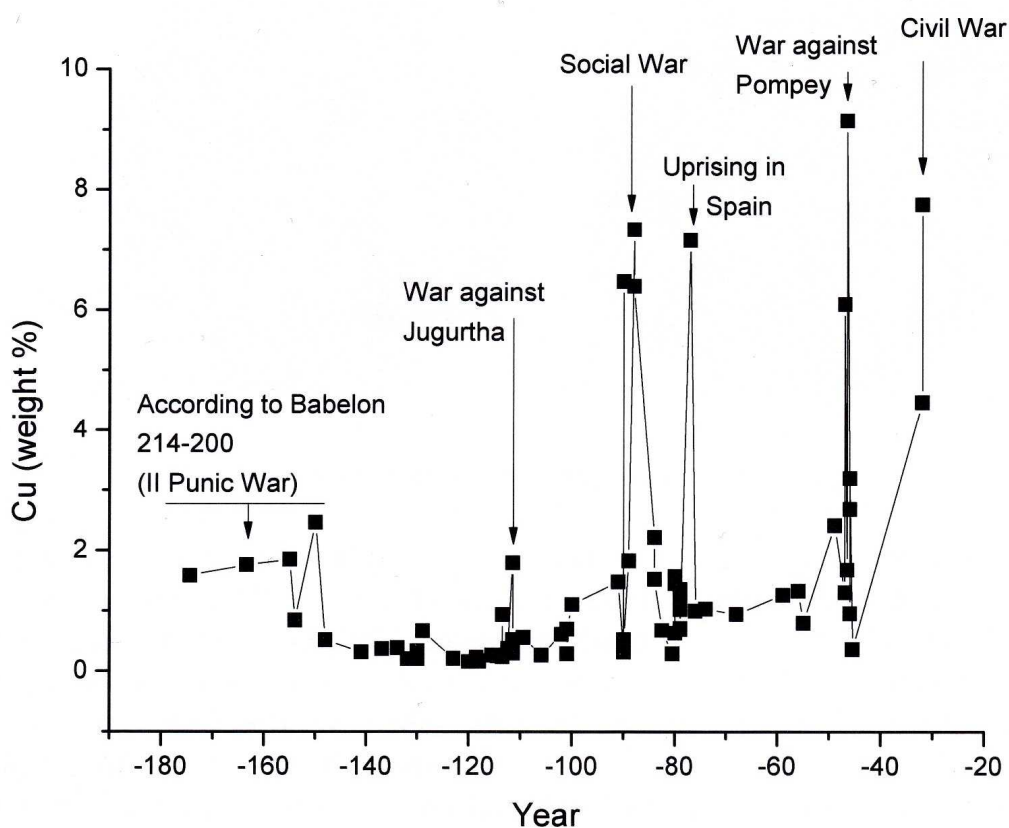


Figura 27 - Evoluzione temporale del contenuto di rame nei denarii

⁹⁸ CRAWFORD 1974.

⁹⁹ Idem.

¹⁰⁰ BABELON 1885-1886.

3.3.7 I denarii “legionari” di Marco Antonio

Se la precedente ipotesi è fondata, per alcune monete sarebbe possibile, attraverso l’analisi della lega, suggerire una datazione che altrimenti sarebbe impossibile. Questo è il caso del denario “legionario” di Marco Antonio.

Introdotti da Marco Antonio durante la guerra civile contro Ottaviano dal 32 al 31 a.C., furono probabilmente conati da una zecca viaggiante che seguiva le legioni di Marco Antonio per pagare i propri soldati. La paga del soldato corrispondeva a un denario al giorno e queste monete dovevano garantire la sopravvivenza di circa 200.000 uomini (questa è la ragione per essi sono comunemente chiamati denarii “legionari”).

Questi denarii sono tutti identici nel recto, raffigurante una galea romana con la prua a destra e stendardi sull’albero; l’iscrizione riporta ANT AVG III VIR RPC (Antonius augur triumvir reipublicae constituendae). Anche il verso era molto simile, mostrando l’aquila legionaria tra due stendardi e il numero (in quattro casi il nome intero) della legione che doveva essere pagata (Figura 28).



Figura 28 - Il denario “legionario” di Marco Antonio (Legio V)

Da un punto di vista stilistico, è impossibile distinguere il denario legionario coniato all’inizio della guerra dallo stesso denario coniato alla sua fine, quindi tutti i denarii sono stati datati al 32/31 a.C. Tuttavia l’analisi effettuata sulle monete “legionarie” permette di distinguere chiaramente tra i denarii regolari, forse conati all’inizio della guerra, e i denarii con un contenuto di argento di gran lunga inferiore, probabilmente conati quando l’esito della guerra era già sfavorevole a Marco Antonio e Cleopatra.

Infatti la misura della composizione dei denarii “legionari” ha rivelato che la maggior parte di essi ha un contenuto di argento di circa il 95% in peso, un valore compatibile con la situazione in tempo di guerra durante il quale essi furono conati¹⁰¹ (Tabella 7).

Monete	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Br	Ag	Sn	Sb	Au	Hg
021	.42	1.14	1.24	.01	.04	.04	104.55	.74	.02	1.09	.23
022	.54	1.07	3.97	.02	.09	.04	103.60	.72	.02	.89	.19
026	.65	1.15	4.00	.02	.31	.07	101.35	.92	.03	.70	.12
027	.70	.99	2.61	.00	.35	.14	104.10	.81	.02	.85	.15
028	.50	1.30	22.60	.12	.24	.01	99.65	.86	.03	.77	.08
29	1.23	1.48	44.17	.24	.19	.02	92.42	.78	.04	.50	.69
030	.75	1.20	3.01	.01	.25	.71	96.88	.72	.02	1.03	.14
032	.80	1.30	30.56	.12	.14	.00	95.23	.77	.03	.53	.09
033	.98	1.30	14.05	.07	.00	.07	97.00	.83	.03	.86	.11
034	1.00	1.18	5.85	.04	.45	.01	101.36	.76	.02	.73	.10
035	.71	1.23	7.51	.02	.19	.04	99.20	.80	.03	.70	.13
036	.69	1.29	12.38	.11	.35	.01	97.01	.82	.02	.70	.12
039	.59	1.13	4.71	.00	.17	.01	102.50	.76	.01	.80	.19
040	.56	1.24	4.08	.02	.37	.21	100.84	.73	.02	.62	.13
041	.45	1.20	6.86	.02	.27	.02	100.80	.73	.02	.65	.14
042	.72	1.18	6.99	.02	.15	.01	101.11	.76	.05	.88	.22
043	1.94	1.15	6.15	.01	.33	.02	102.30	.78	.02	.72	.25
044	.91	1.26	8.35	.07	.49	.01	99.22	.77	.01	.63	.11
045	.63	1.09	4.38	.02	.11	.02	101.80	.71	.02	.56	.20
047	1.00	1.17	2.87	.05	.56	.02	102.90	.81	.02	.74	.13
048	.71	1.23	3.69	.03	.22	.12	103.95	.79	.02	.91	.18
049	.42	1.21	4.60	.00	.11	.04	103.70	.82	.02	.77	.14
050	.97	1.43	40.42	.22	.11	.01	91.39	.76	.03	.52	.07
ma01	.60	1.18	4.21	.02	.31	.17	104.00	.81	.01	.82	.14
ma02	.44	1.20	4.43	.02	.45	.01	103.25	.83	.02	.68	.09
ma03	.29	1.23	8.74	.05	.17	.00	100.75	.76	.03	.62	.07
ma04	.34	1.16	4.00	.18	.12	.09	101.60	1.56	.02	2.44	.38
ma05	.88	1.18	6.73	.03	.35	.01	103.10	.75	.04	.77	.14
ma06	.39	1.29	9.19	.06	.31	.02	99.22	.72	.03	.65	.08
ma07	.30	1.11	7.99	.03	.34	.01	102.10	.81	.03	1.02	.16
ma08	.55	1.19	5.46	.03	.36	.01	101.20	.77	.01	.78	.15
ma09	.19	1.31	10.41	.05	.32	.01	98.38	.95	.02	.76	.08

Tabella 7 – Composizione elementare dei “legionari” analizzati

Tuttavia circa il 10% delle monete analizzate hanno mostrato un contenuto di argento inferiore al 85%, con un contenuto minimo d’argento intorno al 65% (Figura 29). È ragionevole ipotizzare che queste monete siano state coniate negli ultimi mesi di guerra, quando le riserve di argento di Marco Antonio erano probabilmente alla fine.

¹⁰¹ WEST 1941.

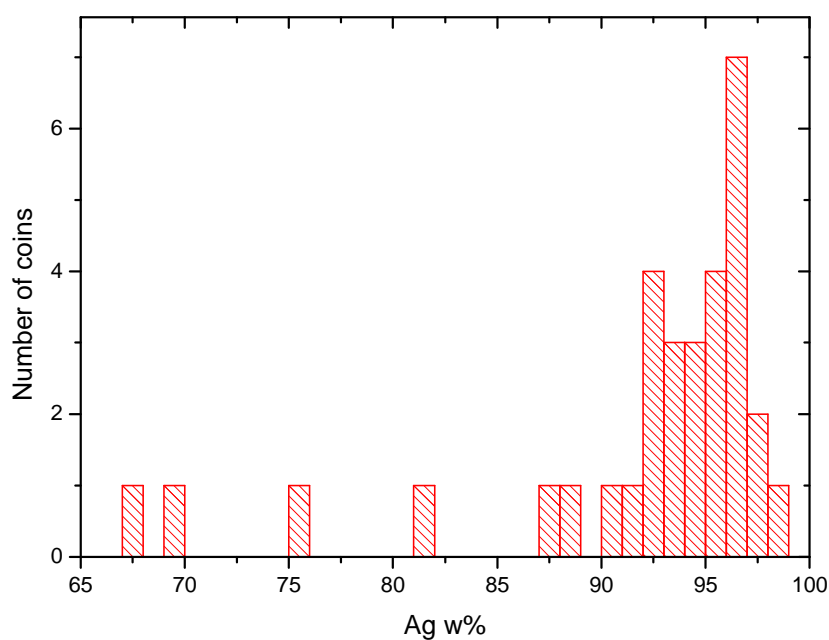


Figura 29 - Istogramma del contenuto di argento nei denarii analizzati (peso percentuale)

L'analisi degli elementi minoritari e in traccia (Cu, Pb, Au, principalmente) permette un'ulteriore classificazione delle monete in almeno cinque gruppi (Tabella 8).

	Cu %	Pb %	Au %	Ag %
26 monete	media	media	media	
4 monete	alta	bassa	bassa	basso contenuto d'argento
3 monete	bassa	bassa	bassa	alto contenuto d'argento
2 monete	bassa	alta	bassa	
1 monete	bassa	bassa	alta	

Tabella 8 - Classificazione dei denarii d'argento in 5 gruppi

3.3.8 I denarii "serrati"

I serrati erano denarii il cui bordo era regolarmente "seghettato" per raffigurare i denti di una sega, da cui il nome (serra, in latino, significa sega) (Figura 30).

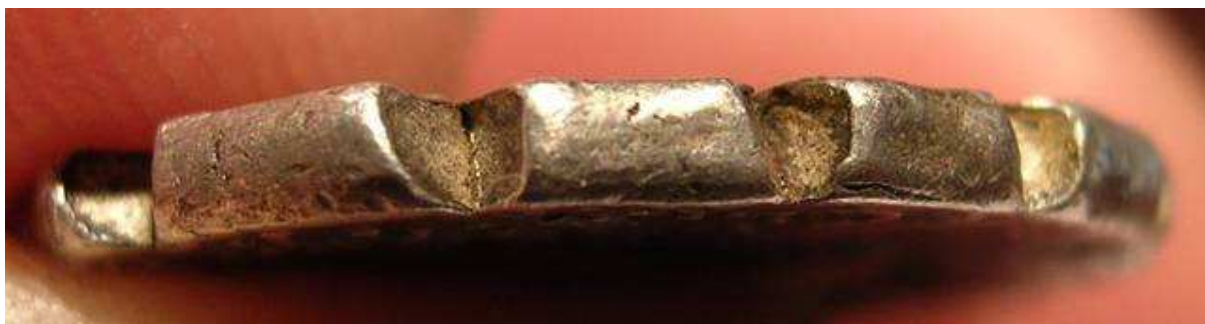
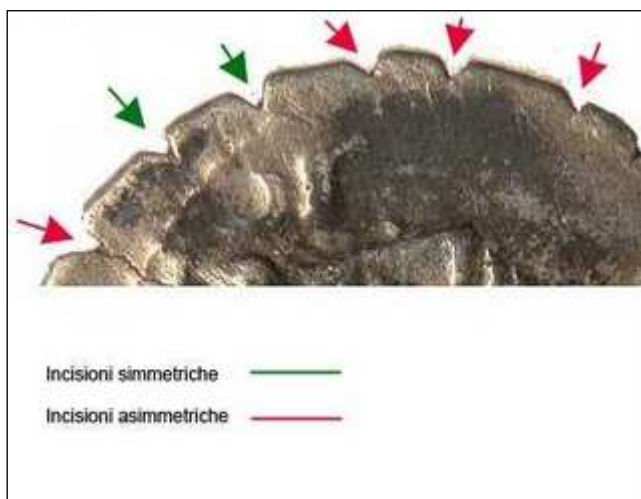


Figura 30 - Dentellatura tipica dei "serrati"

Da un punto di vista tecnologico, è abbastanza certo che la dentellatura era prodotta colpendo verticalmente il bordo del tondello prima della coniazione vera e propria¹⁰²; ancora oggi non è del tutto compresa la vera ragione per cui ciò veniva fatto.

La teoria più accettata è che la dentellatura fosse una misura anti-contraffazione, per mostrare l'interno della moneta e quindi evitare la possibile circolazione di false monete placcate d'argento (note come *suberati*)¹⁰³. Ci sono però un certo numero di convincenti argomenti contro questa teoria: Bahrfeldt e Crawford, per esempio, sostengono che la dentellatura dei denarii aveva un mero valore estetico, partendo dalla considerazione che nella coniazione greca molte monete in bronzo erano infatti dentellate. Ovviamente non c'era nessuna ragione di applicare una misura anti-contraffazione ad una moneta di bronzo¹⁰⁴. Tuttavia, le monete dentellate greche erano pressate su stampi già preparati in forma dentellata, mentre i *serrati* romani erano prodotti uno ad uno a mano.



In molti casi le tacche erano spaziate irregolarmente e con una profondità variabile, conferendo un risultato estetico non completamente soddisfacente (Figura 31).

Figura 31 - Incisioni simmetriche e asimmetriche del "serrato"

Tra le differenti ipotesi, una teoria recentemente avanzata sembra particolarmente interessante. Questa teoria è basata su considerazioni metallurgiche e perciò può essere sostenuta o confutata da ulteriori analisi. L'idea è che la dentellatura del conio sia stata introdotta per migliorare la resistenza meccanica del tondello nel caso in cui venisse usata una lega di argento quasi puro, intrinsecamente fragile per la presenza di piombo. Gli autori basano questa ipotesi sull'analisi di quattro denarii serrati; sfortunatamente non citano nel loro lavoro quale tipo di denarii hanno analizzato, cosicché una comparazione diretta con i risultati qui presentati è impossibile¹⁰⁵.

¹⁰² KRAFT *et al.* 2006.

¹⁰³ PINKERTON 1808.

¹⁰⁴ BAHRFELDT 1904; CRAWFORD 1974.

¹⁰⁵ BALBI *et al.* 1999; INGO *et al.* 2004.

Le misure sui 12 denarii (Tabella 9) mostrano che la concentrazione di Cu dei *serrati* è molto simile a quella dei denarii coevi (Figura 32).

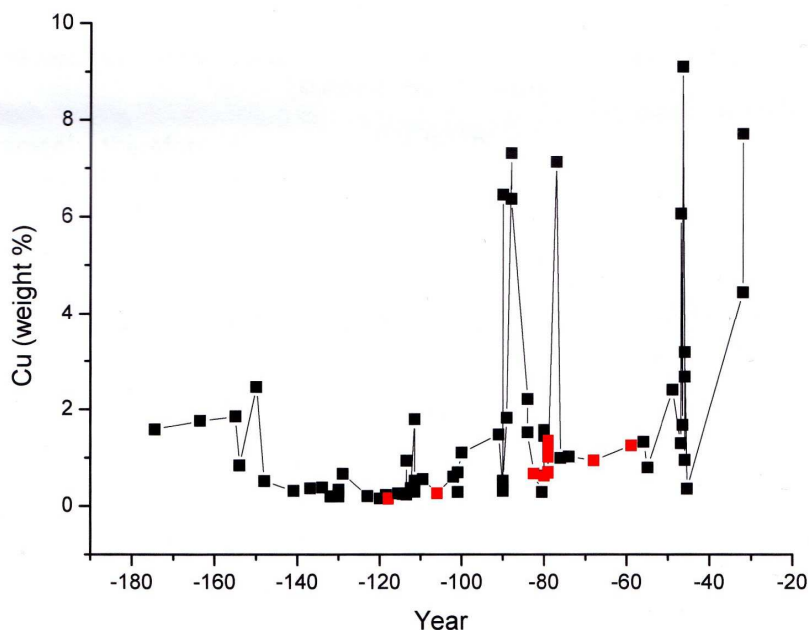


Figura 32 - Dipendenza dal tempo della massa percentuale di Cu nei denarii serrati considerati (in rosso) rispetto ai denarii standard (in nero)

Anche la concentrazione di piombo nei *serrati* è molto simile ai denarii standard ed è all'incirca 0.5/1% in peso (Figura 33).

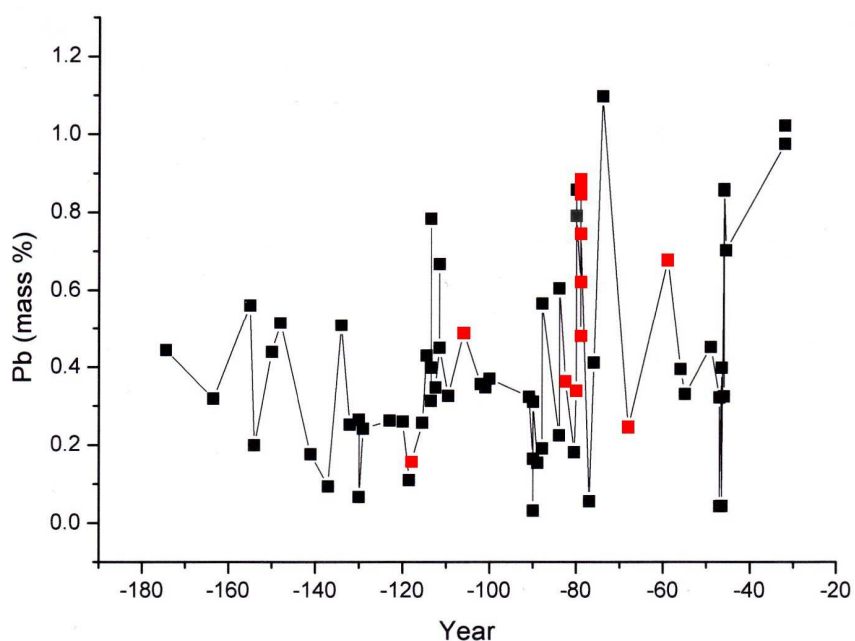


Figura 33 - Dipendenza dal tempo della massa percentuale di Pb nei denarii serrati considerati (in rosso) rispetto ai denarii standard (in nero)

Le misure quindi non sostengono l'ipotesi di De Caro/Ingo. Possiamo concludere che la vera ragione alla base del conio di monete seghettate è al momento ancora sconosciuta.

Magistrato Monetale	Classificazione	Anno	Cu (massa %)	Pb (massa %)
L. Pomponius Cnaei filius	Crawford 282/4	118 BCE	0.2±0.2	0.210.2
L. Cornelius Scipio Asiagenus	Crawford 311/1	106 BCE	0.3±0.2	0.510.2
Q. Antonius Balbus	Crawford 364/1	83/82 BCE	0.7±0.2	0.410.2
L. Procilius	Crawford 379/2	80 BCE	0.610.2	0.310.2
Ti. Claudius Nero	Crawford 383/1	79 BCE	1.210.2	0.510.2
Ti. Claudius Nero	Crawford 383/1	79 BCE	1.010.2	0.610.2
L. Papius	Crawford 384/1	79 BCE	1.110.2	0.910.2
L. Papius	Crawford 384/1	79 BCE	0.710.2	0.910.2
L. Papius	Crawford 384/1	79 BCE	1.410.2	0.810.2
Cn. Naevius Balbus	Crawford 382/lb	79 BCE	0.710.2	0.710.2
Cn. Hosidius Geta	Crawford 407/1	68 BCE	0.910.2	0.210.2
L. Roscius Fabatus	Crawford 412/1	59 BCE	1.310.2	0.710.2

Tabella 9 - I denarii "serrati" analizzati

Capítulo 4

Conclusioni

Quando il metodo dei confronti tipologici, storiografici e artistici dei reperti non è possibile si cerca un aiuto in metodi propri delle discipline scientifiche. Nel presente lavoro è stato mostrato come oggi si disponga di varie metodiche per lo studio e la diagnostica dei beni culturali di qualsiasi forma, dimensione ed epoca che consentono sia di svolgere attività di ricerca archeometrica sia di creare reti di interventi diagnostici, *in situ*, particolarmente utili alla programmazione di opere di restauro. In riferimento a quanto scritto precedentemente, non si finirà mai di affermare che gli storici dovrebbero avere maggiori conoscenze sugli aiuti o sulle potenzialità “nascoste” della scienza mentre gli scienziati dovrebbero avere più familiarità con le necessità dell’archeometria per ricavare una strumentazione *ad hoc*.

In questi ultimi anni sono venuta sempre più a conoscenza della complessità dei problemi che si incontrano nel campo dei beni culturali, complessità legata alla grande varietà dei materiali utilizzati e al degrado che spesso hanno subito, che non consente di individuare una sola tecnica diagnostica che possa essere utilizzata in maniera standard. Data l’unicità dell’“opera d’arte” è necessario utilizzare delle tecniche di analisi veloci e che risultino possibilmente “non distruttive”. In particolare, le tecniche LIBS e XRF utilizzate nei casi studio qui descritti presentano proprio le caratteristiche più conformi a questo spirito e che riassumo nuovamente:

- non è necessario pretrattare il campione
- la tecnica è non-distruttiva (XRF) o micro distruttiva (LIBS)
- le risposte avvengono in tempo reale

- possibilità di fare le analisi in situ
- tutti gli elementi che compongono il campione sono determinati simultaneamente
- le analisi sono eseguibili senza utilizzo di prodotti chimici o di sostanze pericolose per l'operatore
- lo strumento non produce rifiuti o scarichi di sostanze ritenute pericolose per l'ambiente
- l'ambiente non deve essere oggetto di modifiche o adattamenti.

I Bronzetti Crotonesi – Con il primo caso studio ho personalmente constatato che valutare i risultati delle indagini composizionali condotte sui reperti archeologici risulta difficile; bisogna infatti sempre considerare che il metallo prodotto dagli antichi metallurghi era caratterizzato da una certa disomogeneità, la composizione dei minerali infatti differisce all'interno di uno stesso giacimento così come uno stesso manufatto può presentare, in punti diversi, percentuali differenti dei vari elementi chimici. Grazie all'analisi elementare è stato comunque possibile conoscere, sia qualitativamente che quantitativamente, la composizione chimica dei reperti oggetto di studio. È possibile inoltre sottolineare che la formazione delle patine è regolata da processi così complessi sotto l'aspetto dei prodotti di corrosione generati, per la varietà e le caratteristiche dei parametri chimico-fisici in gioco e della successione stratigrafica di tali prodotti che ho dovuto accettare di non potere essere in grado di analizzare altro che il grado di spessore più o meno significativo delle patine delle statue esaminate. Si renderebbe quindi necessario un approfondimento dell'argomento che sarebbe possibile affiancando risultati derivanti dall'applicazione di altre tecniche analitiche.

Sarebbe utile, ad esempio, poter svolgere delle analisi metallografiche al microscopio ottico per individuare la percentuale di piombo presente. Infatti, poiché questo non “si fonde” del tutto nella lega ma rimane sotto forma di “goccioline” è possibile indicarne un contenuto in percentuale limitata, quando sono visibili piccoli globuli scuri e in elevata percentuale quando vi sono globuli grigi di notevoli dimensioni a struttura granulare.

Trattandosi di una lega di bronzo la presenza di rame e stagno è ovvia, anche se è bene ricordare che la dizione “bronzo” è molto generica. In teoria dovrebbe essere una lega rame-stagno ma le analisi li rivelano spesso o come leghe ternarie (Cu-Sn-Zn o Cu-Sn-Pb) o quaternarie (Cu-Sn-Pb-Zn). Si trova infatti sia del piombo, che aggiunto aumenta la fusibilità della lega abbassandone il punto di fusione ma ne peggiora le qualità meccaniche ed estetiche, che dello zinco.

Un elemento, come l'argento, è da riferirsi ad impurezze dei minerali utilizzati, mentre la maggior parte degli altri elementi, come il calcio, il sodio, il magnesio e il litio, sono da collegare alla presenza di polvere superficiale.

Nel confrontare i risultati ottenuti con l'analisi stilistico-tipologica con quelli ricavati con la spettroscopia LIBS si sono riscontrate delle parziali corrispondenze.

I campioni C8 e C11 (2° gruppo seguendo lo schema proposto a pag.37) coincide con gli unici due bronzetti che, con l'analisi tipologica, erano stati datati al II secolo a.C.; questi differiscono dagli altri per una percentuale maggiore di rame e minore di piombo.

Il campione C1, invece, in base alle misure LIBS tende ad isolarsi dagli altri, presentando una diminuzione della percentuale di ferro a favore di un aumento di argento mentre il 4° gruppo consta dei campioni C2, C3, C5, C6, C7, C10, C12 nei quali è stata riscontrata una maggiore presenza di stagno.

I campioni appartenenti a questi ultimi due gruppi erano stati attribuiti, in base all'analisi tipologica, ad un arco temporale che va dal IV sec. a.C. in poi. Probabilmente la differenza del campione 1 con gli altri è dovuta alla realizzazione di tale reperto in altra officina o in seguito all'utilizzo di minerali differenti. È bene ricordare, infatti, che questi "tipi" rimasero uguali nel corso dei secoli o comunque non ci furono delle variazioni di rilievo tali da poter ottenere dei punti di riferimento per una cronologia.

I due bronzetti ritenuti più antichi (C4 e C9) appaiono affini anche secondo l'analisi LIBS. Tuttavia, mentre in base all'analisi tipologica vengono considerati i più antichi, l'analisi LIBS li caratterizza per la presenza di zinco in percentuali sufficientemente alte da non poter escludere che si tratti di un'aggiunta volontaria. Tenuto conto che l'uso dell'ottone (rame + zinco) si diffonde soprattutto nel periodo romano, i due campioni potrebbero essere attribuibili, dunque, ad un'epoca più tarda rispetto a quella prima ipotizzata, se non addirittura ad epoca moderna, vista la notevole diffusione di oggetti appositamente creati per il mercato antiquario.

Il "Magnifico Cratere" - L'uso combinato delle tecniche XRF e LIBS ha consentito una caratterizzazione completa e sostanzialmente non-distruttiva delle leghe del cratere. Seppure influenzate dalla forte corrosione superficiale, le misure XRF hanno fornito informazioni sugli elementi minori, legati ai materiali di base utilizzati. La tecnica LIBS, invece, ha risentito poco della corrosione poiché può scendere in profondità nel materiale e misurare in modo affidabile la composizione "vera" della lega. In questo caso particolare, però, misure fatte in una stessa zona sono a volte così disperse da far ritenere che non sempre lo strato di

corrosione sia stato oltrepassato e che i dati ottenuti debbano essere interpretati con qualche cautela.

Dall'analisi delle parti conservate si è constatato che il tenore di Pb decresce progressivamente dal collo verso il fondo del vaso: ciò indica che il recipiente è stato gettato capovolto con la bocca rivolta verso il basso secondo una appropriata prassi tecnica che avrebbe evitato la formazione di bolle d'aria e di difetti di fusione, favorendo la diffusione omogenea del bronzo all'interno della forma. Il piombo, infatti, durante la fusione tende a depositarsi nella parte inferiore del getto. Poiché i ripetuti cicli di riscaldamento e battitura hanno di certo eliminato molto del piombo alligato in origine, i valori di composizione della lega rilevati dalle analisi LIBS non possono essere considerati come quelli della lega con cui è stata fusa la forma di partenza, per cui non si può escludere che possa essere stata utilizzata anche la stessa lega adoperata per gli elementi fusi: questa infatti è risultata in fase sperimentale una lega che ben si presta alla lavorazione meccanica.

Inoltre, poiché si è trovata sempre una minore concentrazione di piombo nei ribattini è possibile sostenere che ciò sia dovuto esclusivamente alla lavorazione meccanica tranne per quelli con diametro maggiore i quali invece devono essere stati meno ribattuti dato che presentano una maggiore percentuale dell'elemento.

Grazie all'XRF è stato possibile indicare l'argento e l'antimonio come validi markers dei reperti pervenutici distinguendo così 3 gruppi realizzati quindi con materiali di base diversi: il tripode, le parti superiori e le parti applicate. Sulla base di questi dati è possibile anche ipotizzare tre differenti fasi di fusione.

Infine, oltre ad identificare 4 lamine non pertinenti alla vasca per la presenza del cobalto, è stata portata a termine una ricognizione su tutti i frammenti conservati nei depositi del Museo di Belgrado per verificare se ve ne fossero di appartenenti al corpo del cratere; le misure di fluorescenza hanno escluso questa possibilità e contestualmente individuato vari insiemi di frammenti pertinenti ad altri reperti.

I denarii repubblicani - I risultati riportati dimostrano la possibilità di analizzare in poco tempo e *in-situ* un numero statisticamente rilevante di monete. Informazioni utili possono essere ottenute riguardo la composizione della moneta, sia per i componenti principali sia per tracce che possono essere usate per classificare le monete in gruppi, secondo i differenti livelli di concentrazione degli elementi riscontrati. Queste informazioni possono essere usate per la datazione e l'autenticazione. I risultati ottenuti suggeriscono la possibilità di estendere la metodologia usata per questo studio ad altri tipi di moneta.

Avendo dimostrato che LIBS e XRF, nonostante le sensibilità diverse, le diverse risoluzioni laterali e le profondità di penetrazione, possono dare informazioni paragonabili (su campioni reali) si può aprire la strada all'uso di strumentazione portatile XRF come 'screening' non distruttivo per poi eseguire le misure LIBS solo su un numero ristretto di punti di interesse. In questo modo sarebbe possibile ridurre in maniera significativa i punti di analisi e quindi preservare ancora di più l'integrità dell'oggetto in esame.

I risultati presentati in questo elaborato mostrano dunque che attraverso un'attenta convalida incrociata delle due tecniche possono essere raccolte informazioni significative riguardo vari aspetti quali il contesto e la tecnica di fabbricazione, i meccanismi di deterioramento dei materiali archeologici e storico-artistici, nonché un importante contributo per un'eventuale datazione, garantendo allo stesso tempo una sostanziale riduzione del numero totale di ablazioni. Di conseguenza l'impatto sull'oggetto è allo stesso modo ridotto.

Indice delle illustrazioni

Figura 1 – Schematizzazione dell'apparato strumentale per l'analisi micro-LIBS	12
Figura 2 – Modì	12
Figura 3 – Particolare dello strumento Modì in cui è visibile il braccio articolato	13
Figura 4 – Schema di principio di uno spettrometro XRF	16
Figura 5 – Strumento XRF – Testata di misura	16
Figura 6 – Vetrina “Collezioni Museo Civico”	18
Scheda 1 – Campione 1 (C1) Ercole in assalto	20
Scheda 2 – Campione 2 (C2) Ercole in assalto	21
Scheda 3 – Campione 3 (C3) Ercole in assalto	22
Scheda 4 – Campione 4 (C4) Ercole combattente	23
Scheda 5 – Campione 5 (C5) Ercole combattente	24
Scheda 6 – Campione 6 (C6) Ercole combattente	25
Scheda 7 – Campione 7 (C7) Ercole combattente	26
Scheda 8 – Campione 8 (C8) Ercole bibax	27
Scheda 9 – Campione 9 (C9) Offerente	28
Scheda 10 – Campione 10 (C10) Ercole in riposo	29
Scheda11 – Campione 11 (C11) Offerente	30
Scheda12 – Campione 12 (C12) Hermes	31
Figura 7 – Linea temporale su base stilistico-tipologica	34
Figura 8 – Uno dei momenti di acquisizione degli spettri (Museo Archeologico Nazionale di Crotone)	35
Tabella 1	35
Tabella 2	36
Figura 9 – Suddivisione dei campioni in quattro gruppi	36
Tabella 3	37
Tabella 4	37
Figura 10 – Sovrapposizione degli spettri relativi ai primi cinque colpi (campione 10)	38

Figura 11 – Sovrapposizione degli spettri relativi ai primi cinque colpi (campione 2)	39
Figura 12 – Sovrapposizione degli spettri relativi ai primi cinque colpi (campione 9)	39
Figura 13 – Intervallo di spettro LIBS (campione 1)	40
Figura 14 – Sovrapposizione degli spettri relativi ai primi tre colpi (campione 5)	41
Figura 15 – Indicazione geografica del sito (punto rosso) in Macedonia (a sinistra) e mappa della zona circostante Trebenište (a destra)	42
Figura 16 – Tomba VIII	43
Scheda 13 – Cratere di Trebenište	44
Figura 17 – Strumento XRF portatile usato per le analisi (Foto A. Danesi)	47
Figura 18 – XRF: diagramma dei rapporti delle concentrazioni apparenti Ag/Sn - Pb/Sn	48
Figura 19 – XRF: diagramma dei rapporti delle concentrazioni apparenti Sb/Sn – Pb/Sn	49
Figura 20 – XRF: diagramma dei rapporti delle concentrazioni apparenti Ag/Sn – Sb/Sn	49
Figura 21 – Misure LIBS sul tripode, eseguite con il braccio snodabile esterno	50
Figura 22 – Misure LIBS sul cavallo, eseguite all'interno della camera di Modì	51
Figura 23 – Andamento in profondità della concentrazione di Sn su tre zone del cavallo	51
Tabella 5	52
Figura 24 – LIBS: diagramma delle concentrazioni Sn-Pb per tutte le parti del cratere	52
Tabella 6 – Sistema di monetazione del denario	56
Scheda 14 – Foto della maggior parte dei denarii analizzati (54 denarii; 11 “serrati”; 2 “legionari”)	58
Figura 25 – Spettro LIBS di un denario di Marco Antonio	75
Figura 26 – Correlazione tra i segnali LIBS e XRF per Ag, Cu e Pb	76
Figura 27 – Evoluzione temporale del contenuto di Cu dei denarii	77
Figura 28 – Il denario “legionario” di Marco Antonio (Legio V)	78
Tabella 7 – Composizione elementare dei “legionari” analizzati	79
Figura 29 – Istogramma del contenuto d’argento nei denarii analizzati (peso percentuale)	80
Tabella 8 – Classificazione dei denarii d’argento in 5 gruppi	80
Figura 30 – Dentellatura tipica dei “serrati”	80
Figura 31 – Incisioni simmetriche e asimmetriche del “serrato”	81
Figura 32 – Dipendenza dal tempo della massa percentuale di Cu nei denarii serrati considerati (in rosso) rispetto ai denarii standard (in nero)	82
Figura 33 – Dipendenza dal tempo della massa percentuale di Pb nei denarii serrati considerati (in rosso) rispetto ai denarii standard (in nero)	82
Tabella 9 – I denarii “serrati” analizzati	83

Bibliografia e Sitografia

Per le riviste sono state adottate le abbreviazioni dell'Archäologische Bibliographie.

Altre abbreviazioni:

“EAA” — *Enciclopedia dell'Arte Antica, Classica ed Orientale*, Roma 1958 ss.

INTRODUZIONE

AREA DELLA RICERCA DI PISA — Home disponibile all'indirizzo: <http://www.area.pi.cnr.it/>

ICCOM — Disponibile all'indirizzo: <http://www.pi.iccom.cnr.it/>

SERACINI 2007 — Maurizio Seracini, *Materiale didattico* per il Master in “Materiali e Tecniche Diagnostiche nel Settore dei Beni Culturali”, a.a. 2007-2008

CAPITOLO 1

AA.VV. 1995 — *La diffusione in Italia delle metodologie scientifiche per lo studio e la conservazione delle opere d'arte*, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma 1995

AA.VV. 2002 — A. Castellano-M. Martini-E. Sibilìa (a cura di), *Elementi di Archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, Egea, Milano 2002

AA.VV. 2003 — M. Corsi-G. Cristoforetti-M. Giuffrida-M. Hidalgo-S. Legnaioli-V. Palleschi-A. Salvetti-E. Tognoni-C. Vallebona, *Tecniche spettroscopiche per i beni culturali*, in “Lo Stato dell'Arte”, Volume degli Atti del I Congresso Nazionale dell'IGIIC, Villa Gualino, Torino 2003, pp. 36-45

AA.VV. 2005 — G. Gigante-M. Diana, *Metodologie fisiche non distruttive per le indagini sui beni culturali*, Università degli Studi di Roma La Sapienza, Roma 2005

ACETO 2007 — M. Aceto, dispensa per il *Corso di Chimica Analitica per i Beni Culturali*, Corso di Laurea in Studio e Gestione dei Beni Culturali dell'Università degli Studi del Piemonte Orientale, a.a. 2006-2007

Disponibile all'indirizzo: <http://www.mfn.unipmn.it/~aceto/>

ARIAS 2008a — C. Arias, *Materiale didattico* ricevuto dal docente durante le lezioni del Master in “Materiali e Tecniche Diagnostiche nel Settore dei Beni Culturali”, a.a. 2007-2008

ARIAS 2008b — C. Arias, *Appunti* delle lezioni del Master in “Materiali e Tecniche Diagnostiche nel Settore dei Beni Culturali”, a.a. 2007-2008

CASTELLANO-MARTINI-SIBILIA 2002 — A. Castellano-M. Martini-E. Sibilìa, *Prefazione*, in AA.VV. 2002

D'AMICO 1999 — C. D'Amico, *Prefazione*, in “Atti del I Congresso Nazionale di Archeometria”, Verona 2-4 dicembre 1999, Pàtron Editore, Bologna 1999

D'AMICO 2002 — C. D'Amico, *Alcune riflessioni sulla natura dell'Archeometria*, in AA.VV. 2002, pp. 3-7

D'AMICO 2004 — C. D'Amico, *Una riflessione sulle scienze per i beni culturali. Archeometria e conservazione*, in “Atti della Accademia Roveretana degli Agiati”, a. 254, 2004, ser. VIII, vol. IV, B: 23-36

DIANA 2005 — M. Diana, *Progetto formativo*, in AA.VV. 2005

GIGANTE 2002 — G. E. Gigante, *Origine e significato dell'archeometria e delle scienze applicate alla conservazione*, in AA.VV. 2002, pp. 9-19

LEUTE 1993 — U. Leute, *Archeometria: un'introduzione ai metodi fisici in archeologia e in storia dell'arte*, La Nuova Italia Scientifica, Roma 1993

ODDONE 2006 — M. Oddone, *Lezioni di Archeometria*, Corso di Laurea in Scienze dei Beni Archeologici e Storico-Artistici, Facoltà di Lettere e Filosofia, Università degli Studi di Pavia, a.a. 2005-2006, pp.1-258

Disponibile all'indirizzo: <http://www-1.unipv.it/oddone/oddone/Archeometria%202006.pdf>

PICCARDO 2004 — P. Piccardo, *Archeometria: un territorio di scambio*, Newsletter informativa n° 5 del 1 marzo 2004

Disponibile all'indirizzo: <http://www.grupporicerche.it/archivionl/Marzo-2004.txt>

SCIUTI-GABRIELLI 1995 — S. Sciuti-N. Gabrielli, *Tecniche di analisi e di osservazione finalizzate al restauro di dipinti antichi*, in AA.VV. 1995

SIBILIA 2008 — E. Sibilìa (a cura di), *L'Archeometria* in “Associazione Italiana Archeometria. Metodologie Scientifiche per i Beni Culturali”

Home disponibile all'indirizzo: <http://www.associazioneaia.it/archeometria.asp>

CAPITOLO 2

AA.VV. 2002 — A. Castellano-M. Martini-E. Sibilìa (a cura di), *Elementi di Archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*, Egea, Milano 2002

AA.VV. 2003 — M. Corsi- G. Cristoforetti- M. Giuffrida- M. Hidalgo- S. Legnaioli- V. Palleschi- A. Salvetti- E. Tognoni- C. Vallebona, *Tecniche spettroscopiche per i beni culturali*, in “Lo Stato dell'Arte”, Volume degli Atti del I Congresso Nazionale dell'IGIIC, Villa Gualino, Torino 2003, pp. 36-45

AA.VV. 2006 — A. Bertolini- G. Carelli- F. Francesconi- M. Francesconi- L. Marchesini- P. Marsili- F. Sorrentino- G. Cristoforetti-S. Legnaioli- V. Palleschi- L. Pardini- A. Salvetti, *Modi: a new mobile instrument for in situ double-pulse LIBS analysis*, in “Anal Bioanal Chem” 2006, 385, pp. 240-247

AA.VV. 2007 — M. Ferretti- G. Cristoforetti-S. Legnaioli- V. Palleschi- A. Salvetti- E. Tognoni- E. Console- P. Palaia, *In situ study of the Porticello Bronzes by portable X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy*, in “Spectrochimica Acta Part B 62”, 2007, pp. 1512-1518

ACETO 2007 — M. Aceto, dispensa per il *Corso di Chimica Analitica per i Beni Culturali*, Corso di Laurea in Studio e Gestione dei Beni Culturali dell'Università degli Studi del Piemonte Orientale, a.a. 2006-2007
Disponibile all'indirizzo: <http://www.mfn.unipmn.it/~aceto/>

BRERA-UNIMI — *Articolo* disponibile all'indirizzo:
<http://www.brera.unimi.it/istituto/archeo/xrf.html>

CAPITELLI — M. Capitelli, *Quarant'anni di Chimica dei Plasmi a Bari*, Dipartimento di Chimica dell'Università di Bari, CNR - Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi (IMIP), pp. 1-5
Disponibile all'indirizzo: <http://www.scienze.uniba.it/news/chimica-plasmi.pdf>

CASTELLUCCI 2008 — E. M. Castellucci, *Materiale didattico* per il Master in “Materiali e Tecniche Diagnostiche nel Settore dei Beni Culturali”, a.a. 2007-2008

FERRETTI ET AL. 1997 — M. Ferretti-L. Miazzi-P. Moiola, *The application of a non-destructive xrf method to identify different alloys in the bronze statue of the capoline horse*, in “Studies in Conservation” 42, 1997, pp. 241-246

FERRETTI-xrf — M. Ferretti, *Uno spettrometro XRF portatile di elevate prestazioni*, 4 pagine

GAMBARDELLA-DANESI 2010 — S. Gambardella-A. Danesi, *La ricostruzione del supporto*, in Godart 2010, pp. 108-113

GLOCKER-SCHREIBER 1928 — R. Glocker-H. Schreiber, *Quantitative Röntgenspektalanalyse mit Kalterregung des Spectrums*, in “Ann. Physik”, 85, 1928, pp. 1089-1102

GRIFONI 2007 — E. Grifoni, *Tecniche di spettroscopia diagnostica applicate alle principali emergenze storico-artistiche del territorio narnese*, Tesi di Master in “Materiali e Tecniche Diagnostiche nel Settore dei Beni Culturali”, a.a. 2006-2007

LAB. DIP. ENERGETICA — “Laboratorio di Analisi Non Distruttive e Archeometria” del Dipartimento di Energetica dell'Università La Sapienza di Roma
Disponibile all'indirizzo: http://web.tiscali.it/analisi_nd/materiali.htm

LEGNAIOLI 2002 — S. Legnaioli, *Sviluppo di tecniche spettroscopiche per l'analisi dei Beni Culturali*, Tesi di Laurea, a.a. 2001-2002

LEGNAIOLI 2005 — S. Legnaioli, *Development of LIBS and RAMAN methodology for Cultural and Archaeological Heritage*, Tesi di Dottorato in Scienza per la Conservazione dei Beni Culturali, a.a. 2004-2005, ciclo XVIII, Università degli Studi di Firenze

MILAZZO 2002 — M. Milazzo, *Analisi XRF quantitativa nelle applicazioni archeometriche*, in AA.VV. 2002, pp. 123-153

ODDONE 2006 — M. Oddone, *Lezioni di Archeometria*, Corso di Laurea in Scienze dei Beni Archeologici e Storico-Artistici, Facoltà di Lettere e Filosofia, Università degli Studi di Pavia, a.a. 2005-2006, pp. 143-146
Disponibile all'indirizzo: <http://www-1.unipv.it/oddone/oddone/Archeometria%202006.pdf>

PALLESCHI 2008a — V. Palleschi, *Materiale didattico* per il Master in “Materiali e Tecniche Diagnostiche nel Settore dei Beni Culturali”, a.a. 2007-2008

PALLESCHI 2008b — V. Palleschi, *Appunti delle lezioni* del Master in “Materiali e Tecniche Diagnostiche nel Settore dei Beni Culturali”, a.a. 2007-2008

PARDINI 2005 — L. Pardini, *Studio sperimentale di plasmi prodotti con la tecnica LIBS a doppio impulso*, Tesi di Laurea Specialistica, a.a. 2004-2005, Facoltà di Scienze MM.FF.NN. dell'Università di Pisa. Disponibile all'indirizzo:
<http://etd.adm.unipi.it/theses/available/etd-10052005-152317/unrestricted/TESI.pdf>

REALE 2006 — R. Reale (a cura di), *Laser e manufatti artistici: analisi qualitativa-quantitativa e pulitura di superfici*, in “Diagnostica per l'Arte. Rivista on line Associazione Italiana Esperti in Diagnostica Applicata ai Beni Culturali”, Numero 1 I semestre 2006, pp. 1-33. Disponibile all'indirizzo: http://www.aiedabc.it/file_pdf/Articoli/Laser.pdf

SIMARSRL — *Articolo* disponibile all'indirizzo:
<http://www.simarsrl.com/pagina%20strumenti%20xrf.html>

UNIONCAMERE — *Articolo* disponibile all'indirizzo:
www.unioncamere.it/Unioncamere_gestione/allegati/com_premi_4GE.doc

CAPITOLO 3

AA.VV. 1999 — A. Ciucci- V. Palleschi- S. Rastelli- A. Salvetti- E. Tognoni, *New procedure for quantitative elemental analysis by Laser Induced Plasma Spectroscopy*, Applied Spectroscopy 53, 1999, pp. 960-964

AA.VV. 2006 — A.W. Miziolek-V. Palleschi-I. Schechter (Eds.), *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006

ANGELINI-COLACICCHI 2010 — M. Angelini-O. Colacicchi, *Tecniche di produzione ed esecuzione del cratere*, in Godart 2010, pp. 118-143

ALTERI 1990 — G. Alteri, *Tipologia delle monete della Repubblica di Roma (con particolare riferimento al denario)*, Catalogo della mostra Salone Sistino 21 aprile-30 settembre 1990, Città del Vaticano, Biblioteca Apostolica Vaticana, 1990

ARTE E CIVILTÀ ROMANA 1964 — *Arte e civiltà romana nell'Italia settentrionale*, Catalogo, I, Bologna 1964

BABELON 1885-1886 — E. Babelon, *Description historique et chronologique des monnaies de la république romaine vulgairement appelées monnaies consulaires*, Paris 1885-1886

BALBI ET AL. 1999 — S. Balbi-G. Devoto-G.M. Ingo-T. De Caro-G. Chiozzini, *Nuovi dati sui denari serrati*, in “Bollettino di Numismatica” 32-33, 1999, pp. 105-128

BARHFELDT 1904 — M. Bahrfeldt, *Antike Münztechnik*, Berliner Munzblätter, Neue Folgen, 25, 1904, pp. 433-448

BECK ET AL. 2004 — L. Beck-S. Bosonnet-S. Reveillon-D. Eliot-F. Pilon, *Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques*, in “Nuclear Instruments and Methods in Physics Research” B, 226, 1-2, 2004, pp. 153-162

BORRELLI 2005 — L. V. Borrelli, *Il punto di vista dell'archeologo*, pp. 67-74, in Tiano-Pardini 2005

BOTTINI 2010 — A. Bottini, *Il cratere a volute su hypokrateridion tripode della tomba VIII di Trebenište*, in Godart 2010, pp. 114-117

BOUGARIT-MILLE 2003 — D. Bougarit-B. Mille, *The elemental analysis of ancient copper-based artefacts by inductively-coupled-plasma atomic-emission spectrometry: an optimized methodology reveals some secrets of the Vix crater*, in “Measurement Science and Technology”, 14, 2003, pp. 1538-1555

CASSOLA- RUARO 1978 — P. Cassola Guida; L. Ruaro Loseri, *Bronzetti a figura umana della collezione dei Civici Musei di Storia ed Arte di Trieste*, Electa Editrice, Venezia 1978

COLONNA 1961 — G. Colonna, s.v. *Italica, arte*, in EAA, IV, pp. 251-274

COLONNA 1970 — G. Colonna, *Bronzi votivi umbro-sabellici a figura umana, Periodo «arcaico»*, Firenze 1970

COLONNA 1975 — G. Colonna, in *Popoli e civiltà dell'Italia antica*, Roma : Biblioteca di storia patria, p. 175, tav. 25

CRADDOCK 1985 — P. T. Craddock, *Three thousand years of copper alloys: from the Bronze Age to the Industrial Revolution*, in “Application of Science in Examination of Works of Art”, eds. P.A. England and L. Van Zelst, Museum of Fine Arts, Boston 1985, pp. 59-67

CRAWFORD 1974 — M. H. Crawford, *Roman Republican Coinage*, London, Cambridge University Press, 1974

CRISTOFANI 1968 — M. Cristofani, *I bronzetti italici del Museo di Crotone*, in “Klearchos” X, 1968, pp. 45-60

DI NIRO 1978 — A. Di Niro, *Piccoli bronzi figurati nel Museo di Campobasso*, P. Laveglia, Salerno 1978

DI STEFANO 1975 — C. A. di Stefano, *Bronzetti figurati del Museo Nazionale di Palermo*, «L'Erma» di Bretschneider, Roma 1975

FAIDER FEYDEMANN 1957 — G. Faider Feydemann, *Recueil des bronzes de Bavai*, “Gallia”, suppl. VIII, 1957, p. 53, n. 50, tav. XI

FERRETTI ET AL. 2007 — M. Ferretti-G. Cristoforetti-S. Legnaioli-V. Palleschi-A. Salvetti-E. Tognoni-E. Console-P. Palaia, *In situ study of the Porticello Bronzes by portable X-Ray Fluorescence and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, in “Spectrochimica Acta” B, 62, 2007, pp. 1512-1518

FOGOLARI 1952-1953 — G. Fogolari, *Bronzetti etruschi e italici nel Museo del Teatro Romano di Verona*, in “StEtr”, XXII, 1952-1953, pp. 287-304

FUHRMANN 1941 — Fuhrmann, *Regio IV, Sabina und Samnium*, in AA, pp. 630-631., coll. 630-631, fig.123

GAMBERINI DI SCARFEA 1962 — C. Gamberini di Scarfea, *La monetazione di Roma durante la repubblica (dal IV al I sec. a.C.). Saggio metrologico-monetario, storico ed economico e di divulgazione numismatica*, La Grafica Emiliana, Bologna 1962

GIARDINO 1996 — C. Giardino, *Dal manufatto al minerale. Possibilità e limiti delle analisi archeometallurgiche: rame e sue leghe, argento, piombo*, pp. 53-76, in Piola Caselli – Piana Agostinetti 1996

GODART 2010 — L. Godart (a cura di), *L'Italia e il restauro del Magnifico Cratere. Capolavori del Museo Nazionale di Belgrado*, Catalogo della Mostra, Palazzo del Quirinale 11 dicembre 2010-6 febbraio 2011, Presidenza della Repubblica, Roma 2010

GRUEBER 1910 — H. A. Grueber, *Coins of the Roman Republic in the British Museum*, 3 volumi, British Museum, London 1910

HEALY 1993 — J. F. Healy, *Miniere e metallurgia nel mondo greco e romano* (edizione italiana a cura di Lucia Pirzio Biroli Stefanelli, traduzione dall'inglese di Maria Josè Strazzulla), “L'Erma” di Bretschneider, Roma, 1993

IL RAME E LE SUE LEGHE — *Il rame e le sue leghe*, pp. 101-115. Disponibile all'indirizzo: <http://www.graphicvirtualdisain.net/appunti/reyneri/8.pdf>

INGO ET AL. 2004 — G.M. Ingo-E. Angelini-T. De Caro-G.Bultrini, *Combined use of surface and micro-analytical techniques for the study of ancient coins*, in “Appl. Phys.” A 79, 2004, pp. 171-176

KRAFT ET AL. 2006 — G. Kraft-S. Flege-F. Reiff-H.M. Ortner-W. Ensinger, *Analysis of the notches of ancient serrated denars*, in “Archaeometry” 48, 2006, pp. 605-612

KRSTIĆ 2010 — V. Krstić, *Il cratere di Trebenište*, in Godart 2010, pp. 72-73

LEONI 1984 — M. Leoni, *Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte. Corrosione e conservazione dei manufatti metallici. Lezioni tenute al corso triennale di restauro dell'Opificio delle pietre dure*, Opus libri, Firenze 1984

LOMBARDI 2010 — G. Lombardi, *La terra di fusione del cratere di Trebenište*, in Godart 2010, pp. 154-164

MAETZKE 1957 — G. Maetzke, *La collezione del Museo Archeologico Nazionale di Chiusi*, in “StEtr” XXV, 1957

MAIURI 1926, —A. Maiuri, *Sepino. Iscrizioni e scoperte varie*, in “NSc” 1926

MEEKS 1993 — N. Meeks, *Surface characterisation of tinned bronze, high-tin bronze, tinned iron and arsenical bronze* in *Metal Plating & Patination* (eds. S. La Niece and P. Craddock), Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, pp. 247-275

MOLLARD-BESQUES 1963 — S. Mollard-Besques, *Catalogue raisonné des figurines et reliefs en terre cuite*, II, Myrina, Paris, 1963

MONACO 1942 — G. Monaco, *Le statuette bronzee etrusche del R. Museo di Antichità di Parma*, in “StEtr” XVI, 1942

NASO 2003 — A. Naso, *I bronzi etruschi e italici del Romisch-Germanisches Zentralmuseum*, in *Romisch germanisches zentralmuseum in kommission bei Rudolf Habelt*, Mainz 2003

PALAVESTRA 2010 — A. Palavestra, *Le tombe dei principi dell'antica Età del Ferro nei Balcani centrali. Novi Pazar e Trebenište*, in *Godart 2010*, pp. 30-35

PANVINI ROSATI 1993 — F. Panvini Rosati (a cura di), *La moneta romana. Politica e ideologia*, Catalogo della Mostra tenuta a Reggio Emilia nel 1993, Civici Musei, Reggio Emilia 1993

PANVINI ROSATI 2000a — F. Panvini Rosati (a cura di), *La moneta greca e romana*, L'“Erma” di Bretschneider, Roma 2000

PANVINI ROSATI 2000b — F. Panvini Rosati, *Monetazione preromana in Italia. Gli inizi della monetazione romana in Italia e la monetazione romano-campana*, in *Pavini Rosati 2000a*

PIOLA CASELLI — PIANA AGOSTINETTI 1996 — F. Piola Caselli-P. Piana Agostinetti (a cura di), *La miniera l'uomo e l'ambiente: fonti e metodi a confronto per la storia delle attività minerarie e metallurgiche in Italia: Convegno di studi, Cassino, 2-4 giugno 1994*, Firenze: All'Insegna del giglio, 1996

PINKERTON 1808 — J. Pinkerton, *An essay on medals: or, An introduction to the knowledge of ancient and modern coins and medals; especially those of Greece, Rome, and Britain*, 2 Voll., London 1808

ROLLAND 1965 — H. Rolland, *Bronzes antiques de Haute Provence*, in “Gallia”, suppl. XVIII, Paris 1965

RONCHI 1998 — F. Ronchi, *Dibattito sulla data d'introduzione del denario nella moderna letteratura numismatica*, in “RIN”, 1998, pp. 39-88

SIEBERT — G. Siebert, s.v. *Hermes*, in *LIMC*, V

SYDENHAM 1952 — E. A. Sydenham, *The Coinage of the Roman Republic*, New York 1952

STIBBE 2003 — C. M. Stibbe, *Trebenishte. The fortunes of an unusual excavation*, “L'Erma” di Bretschneider, Roma 2003

TIANO- PARDINI 2005 — P. Tiano-C. Pardini, *Le patine: genesi, significato, conservazione*, (atti a cura di), workshop promosso da Mauro Matteini, Nardini- Kermes quaderni, Firenze 2005

VAN GULIK 1940 — H. van Gulik, *Catalogue of the Bronzes in the Allard Pierson Museum of Amsterdam*, Amsterdam 1940

WALDE PSENNER 1983 — E. Walde Psenner, *I bronzetti figurati antichi del Trentino*, Arti Grafiche Manfrini, Calliano 1983

WALKER 1976-1978 — D. R. Walker, *The Metrology of the Roman Silver Coinage*, Oxford, 3 voll., 1976-1978

WEST 1941 — L. C. West, *Gold and silver coin standards in Roman empire*, New York 1941